

Л.Е.Шелимова
В.Н.Томашик
В.И.Грыцев

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ
Si, Ge, Sn, Pb



· НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

им. А.А. БАЙКОВА

Л.Е. Шелимова

В.Н. Томашик

В.И. Грыцив

**ДИАГРАММЫ
СОСТОЯНИЯ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ
(системы
на основе халькогенидов
Si, Ge, Sn, Pb)**

Справочник

Ответственный редактор
доктор технических наук
В.С. ЗЕМСКОВ



МОСКВА
"НАУКА"
1991

Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb /Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. - М.: Наука, 1991. - 368 с. ISBN 5-02-001949-6

В справочнике систематизированы и обобщены результаты исследований диаграмм состояния систем на основе халькогенидов кремния, германия, олова и свинца. Приведены сведения о диаграммах состояния двойных систем металл-халькоген, кристаллической структуре, областях гомогенности, фазовых переходах и термодинамических свойствах халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb.

Обобщены данные по фазовым равновесиям в тройных системах $A^{IV} - B^{VI} - Me$ ($A^{IV} - Si, Ge, Sn, Pb$; $B^{VI} - S, Se, Te$; Me - элементы I-VIII групп периодической системы).

Для специалистов в области физико-химического анализа и полупроводникового материаловедения.

Табл. 36. Ил. 335. Библиогр. 1197 назв.

Phase Diagrams in Semiconductor Materials Science: Silicon, Germanium, Tin and Lead Chalcogenide Based Systems / Shelimova L.E., Tomashik V.N., and Grytsiv V.I. - M.: Nauka, 1991. - 368 p. ISBN 5-02-001949-6

The handbook systemizes and generalizes the results of experimental investigations in the phase diagrams of the IV-VI compound based systems. Detailed information is given on the binary phase diagrams "metal-chalcogen" as well as on the crystal structure, homogeneity ranges, phase transitions, and thermodynamic properties of silicon, germanium, tin and lead chalcogenides.

In the book, summarized are the available data on the phase equilibria in ternary IV-VI-M systems where IV is Si, Ge, Sn, Pb; VI is S, Se, Te; M is a metal from the I to VIII Group of the Periodic Table.

The book is intended for research workers and advanced students in physico-chemical analysis, semiconductor materials science as well as metallurgy and chemistry of semiconductors.

Рецензенты: Л.Л.Рохлин, О.Э.Панчук

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый читателю справочник посвящается памяти профессора доктора химических наук Абрикосова Николая Хрисанфовича, который внес большой вклад в развитие физико-химического анализа полупроводниковых систем. Н.Х.Абрикосовым и его научной школой выполнены фундаментальные исследования диаграмм состояния систем на основе халькогенидов I, IV и V групп периодической системы элементов, которые явились научной базой создания новых полупроводниковых материалов с заданными свойствами.

Значительное внимание в этих работах уделялось вопросам отклонения от стехиометрии и влияния собственных точечных дефектов кристаллической решетки на электрофизические свойства полупроводниковых материалов. Большое значение придавалось построению микродиаграмм полупроводник-примесь, изучению температурных зависимостей пределов растворимости легирующих добавок в полупроводнике, а также вопросам взаимодействия легирующей примеси с собственными точечными дефектами кристаллической решетки.

Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$ явились предметом многочисленных физико-химических исследований, проводимых в Институте металлургии им. А.А.Байкова АН СССР в течение более четверти века. Эти соединения чрезвычайно интересны с научной точки зрения, так как являются нестехиометрическими соединениями с уникальными физическими свойствами и характеризуются большим разнообразием полиморфных модификаций.

Практическая ценность соединений $A^{IV}B^{VI}$ связана с перспективами их использования в инфракрасной и лазерной технике, в термоэлектрических генераторах, в ячейках памяти, переключающих устройствах и т.д. Твердотельные источники когерентного излучения на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ перекрывают "атмосферные окна" в диапазоне 4-14 мкм. Фотоприемники на основе этих соединений характеризуются большей чувствительностью и быстрым действием в сравнении с приемниками на основе материалов с примесной проводимостью, обладают значительной радиационной и термической стойкостью, спектральной однородностью и низким уровнем шумов. Важным достоинством источников и приемников излучения на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ является возможность перестраивания их спектральных характеристик в результате изменения состава, температуры, давления, магнитного поля, что обусловлено зависимостью ширины запрещенной зоны от указанных параметров. Соединения $A^{IV}B^{VI}$ применяются в многокаскадных термоэлектродгенераторах, использующих различные источники тепла, в том числе солнечное тепло, радиоизотопные источники, тепло ядерных реакторов и газовых горе-

лок. Путем сложного легирования халькогенидов германия, олова и свинца изовалентными и гетеровалентными примесями в настоящее время разработаны высокоэффективные термоэлектрические материалы с большим сроком службы.

Проблема получения материалов на основе этих соединений с заданными свойствами не может быть эффективно решена без знания диаграмм состояния систем, образованных соединениями $A^{IV}B^{VI}$ с металлами и халькогенидами различных групп периодической системы. В настоящее время по указанным диаграммам состояния имеется большое число научных публикаций (более 800) в советских и зарубежных журналах и сборниках, что затрудняет их использование. Систематизация этих данных ни у нас в стране, ни за рубежом не проводилась.

В настоящем справочнике проведено обобщение накопленных в литературе данных (по 1989 г. включительно) по фазовым равновесиям в системах на основе халькогенидов кремния, германия, олова и свинца. Справочник состоит из одиннадцати глав. В первой главе представлены Т-х-проекции Р-Т-х-диаграмм состояния двойных систем $A^{IV}B^{VI}$. Р-Т и Р-х-Проекция этих диаграмм подробно анализируются в недавно вышедшей в издательстве "Наука" монографии В.П.Зломанова и А.В.Новоселовой "Р-Т-х-Диаграммы состояния систем металл-халькоген" (1987 г.) и в настоящем справочнике не приводятся. Справочник не затрагивает вопросы жидкого и стеклообразного состояния, которые были освещены в известных монографиях В.М.Глазова, С.Н.Чижевской, Н.Н.Глаголевой "Жидкие полупроводники" (М.: Наука, 1967) и Г.З.Виноградовой "Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах" (М.: Наука, 1984).

Так как полупроводниковые свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$ определяются отклонением от стехиометрии, в справочнике представлены современные данные о протяженности областей гомогенности этих соединений и природе собственных точечных дефектов кристаллической решетки. Значительное внимание уделено описанию кристаллической структуры этих соединений и вопросам химической связи. В связи со склонностью соединений $A^{IV}B^{VI}$ к полиморфизму, в первой главе систематизированы также данные по фазовым переходам в этих соединениях в зависимости от температуры и давления. Обобщены данные по термодинамическим свойствам соединений $A^{IV}B^{VI}$: теплотам образования и плавления, температурным зависимостям теплоемкости, энергиям диссоциации и т.д., а также по составу и давлению насыщенного пара над твердыми халькогенидами германия, олова и свинца.

Во второй и последующих главах представлены диаграммы состояния систем, образованных халькогенидами кремния, германия, олова и свинца с элементами I-VIII групп периодической системы, их халькогенидами, галогенидами и другими соединениями. Системы в каждой главе размещены соответственно расположению составляющих их компонентов в периодической системе. Материал изложен по единой схеме: тип диаграммы состояния; характеристика физико-химического взаимодействия компонентов; описание тройных соединений, их температура плавления, кристаллическая структура, термо-

динамические свойства (при наличии данных); методика приготовления и термическая обработка образцов; методы исследования диаграмм состояния.

Следует отметить, что при построении большинства диаграмм состояния отклонение от стехиометрии, характерное для соединений $A^{IV}B^{VI}$, не учитывалось. В последние годы наметилась тенденция к изучению влияния отклонения от стехиометрии на характер фазовых равновесий в указанных системах. В справочнике впервые обращается внимание на данный аспект исследования диаграмм состояния рассматриваемых систем.

Некоторые из приведенных диаграмм состояния требуют дополнительного исследования и уточнения. Ряд диаграмм построен без учета образования компонентов по перитектической реакции (например, Ge_5 , $GeSe$ и др.). Недостаточное внимание уделялось вопросам полиморфизма, которые весьма существенны для рассматриваемой группы соединений. В справочнике отмечены имеющиеся противоречия в работах различных авторов относительно числа, состава, характера плавления и кристаллической структуры тройных соединений.

Все сведения в справочнике приведены по литературным источникам. Состав дан в молярных процентах, а температура - в кельвинах. В том случае, когда в оригинальной работе использовались массовые проценты, на рисунках дана дополнительная шкала с молярными процентами (под шкалой с мас.%). Если в литературе имеется несколько вариантов диаграмм состояния, находящихся в противоречии друг с другом, приводятся диаграммы, которые, по мнению авторов, являются наиболее достоверными. В тексте же отражены все имеющиеся в литературе противоречивые данные по анализируемой диаграмме.

Авторы будут признательны за все критические замечания по содержанию книги, являющейся первым опытом систематического обобщения диаграмм состояния систем на основе халькогенидов кремния, германия, олова и свинца.

Справочник рассчитан на научных сотрудников и инженеров, работающих в области полупроводникового материаловедения, технологии изготовления полупроводниковых приборов, физики и химии полупроводников, химии твердого тела, а также для студентов и аспирантов, специализирующихся по технологии полупроводников и материалов электронной техники.

В заключение авторы выражают благодарность рецензентам справочника - доктору технических наук Л.Л.Рохлину и доктору химических наук О.Э.Панчуку.

В справочнике использованы следующие условные обозначения:

ДТА -	- дифференциально-термический анализ
МСА	- микроструктурный анализ
РФА	- рентгенофазовый анализ
ХА	- химический анализ
ХТР	- химические транспортные реакции
Е	- тройная эвтетика
n	- I, 2, ...

P_n	- тройная перитектика
T	- температура, К
x	- концентрация, %
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	- твердые растворы
$\alpha(\text{GeSe}), (\text{CdSe})$	твердые растворы на основе ...
$\alpha-, \beta-, \dots$	- структурная модификация соединений
" "	- несуществующие соединения

Глава I

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $A^{IV}B^{VI}$

I.I. Фазовые равновесия в двойных системах $A^{IV} - B^{VI}$

I.I.I. Системы кремний - халькоген

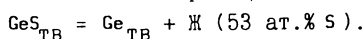
Диаграммы состояния систем Si-S и Si-Se изучены недостаточно. В системе Si-S существуют два соединения - моно- и дисульфид кремния [1]. Дисульфид кремния, плавящийся при 1363 К, кристаллизуется в ромбической решетке (пространственная группа $R\bar{3}m - D_{2h}^{26}$) с параметрами: $a = 9,57 \pm 0,02$; $b = 5,61 \pm 0,05$ и $c = 5,54 \pm 0,01$ Å [2].

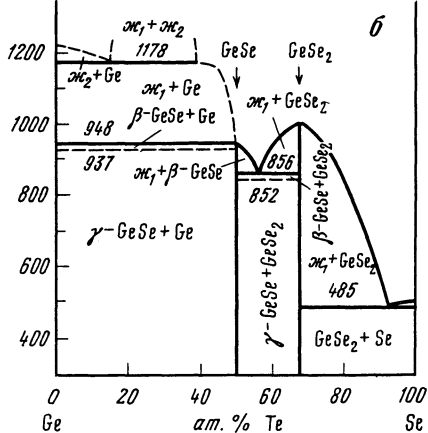
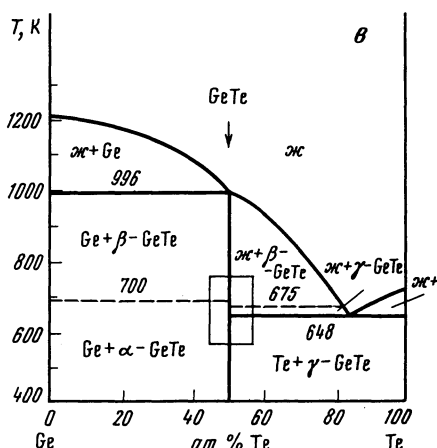
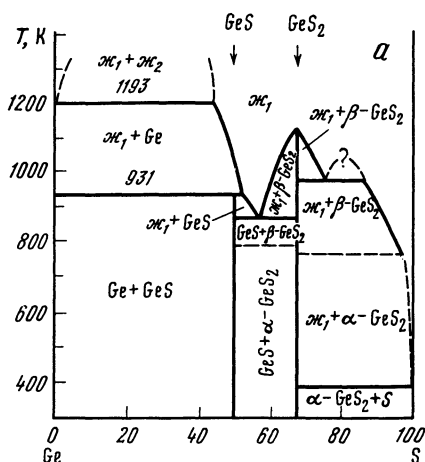
В системе Si - Se предполагается существование двух соединений - $SiSe$ и $SiSe_2$ [1]. Диселенид кремния, плавящийся при 1243 К, изоструктурирует дисульфиду кремния и характеризуется следующими параметрами решетки: $a = 9,76$; $b = 6,03$; $c = 5,76$ Å [2].

В системе Si-Te существует только одно соединение - сесквителлурид кремния, образующийся по перитектической реакции при 1165 К [3]. Соединение образует эвтектику с теллуrom. Координаты эвтектической точки: $T_9 = 682$ К; ≈ 85 ат.% Te. Термические эффекты при 673 К связаны с фазовым превращением в твердом состоянии в соединении Si_2Te_3 . Р-Т-проекция системы Si-Te построена с помощью метода оптической плотности паров [3]. Данные по составу и давлению насыщенного пара Si_2Te_3 , а также проекции Р-Т и Р-х-диаграмм состояния Р-Т-х-систем $A^{IV}-B^{VI}$ обобщены в монографии [4]. Сесквителлурид кремния имеет узкую область гомогенности: по данным тензиметрического метода при 1023 К граница области гомогенности со стороны кремния лежит при 59,91 ат.% Te, а со стороны теллура - при 60,14 ат.% Te [5]. Соединение Si_2Te_3 относится к тригональной сингонии и имеет периоды решетки: $a = 7,430$ и $c = 13,482$ Å (пространственная группа - $C_{3v}^4 - R\bar{3}c$) [6]. Каждый атом кремния имеет тетраэдрическое окружение, состоящее из трех атомов теллура и одного атома кремния с длиной связи Si-Te около 2,55 Å. Теплота образования сесквителлурида кремния составляет $\Delta H_{298}^0 = -76,5 \pm 16$ кДж/моль [7].

I.I.2. Системы германий - халькоген

Система Ge - S. Диаграмма состояния системы Ge-S представлена на рис. I.I, а [8]. В системе существуют два соединения - моно- и дисульфид германия. Моносulfид германия плавится инконгруэнтно при 931 ± 5 К в соответствии с реакцией:





Р и с. 1.1. Диаграммы состояния систем Ge-S (а), Ge-Se (б), Ge-Te (в) (выделенный участок диаграммы на рис. 1.1, в показан на рис. 1.3) [1,2]

В области составов между GeS и GeS_2 существует эвтектика с температурой плавления 870 К и составом 57,5 ат. % S. В области составов 3-45 ат. % S в системе Ge-S обнаружена область расслаивания. Температура монотектической реакции - 1193 ± 2 К. Линия ликвидуса при большом содержании серы не определена достаточно точно из-за склонности сплавов к стеклообразованию.

Дисульфид германия плавится конгруэнтно при 1123 К [8] и претерпевает полиморфное превращение при 793 К со стороны избытка германия относительно стехиометрического состава и при 770 К - со стороны избытка теллура. Низкотемпературная модификация α - GeS_2 относится к моноклинной сингонии и характеризуется следующими параметрами решетки:

$a = 6,875$; $b = 22,55$; $c = 6,809$ Å, $\alpha = 120,45^\circ$ (пространственная груп-

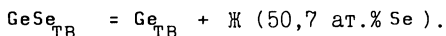
па - Рс) [9]. Высокотемпературная модификация также относится к моноклинной сингонии и имеет параметры решетки: $a = 11,46 \pm 0,05$; $b = 16,1 \pm 0,5$; $c = 6,69 \pm 0,08$; $\alpha = 90^\circ 48' \pm 9'$ [10] (пространственная группа Р 2/a). Основные свойства дихалькогенидов германия и олова представлены в табл. I.I.

Т а б л и ц а I.I.

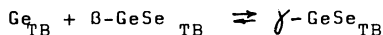
Основные свойства дихалькогенидов германия и олова [2]

Свойство \ Соединение	GeS ₂	GeSe ₂	SnS ₂	SnSe ₂
Ширина запрещенной зоны (300 К), E _g , эВ	≈3,6	2,3	2,07	1,0
Температура плавления, Т, К	1123	1013	1143	943
Теплота образования, ΔH_{298}^0 , кДж/моль	158,2	62,8 [11]	182,0	124,7
Энтродия образования, ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	-18,8	-2,84	+12,5	-17,2
Свободная энергия образования, - ΔG_{298}^0 , кДж/моль	152,6	61,9	185,7	119,6
Энтродия, S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	87,4	112,5	107,6	119,0
Теплоемкость, C_{p298} , Дж/(моль·К)	65,69	71,2	70,1	-
Плотность, г/см ³	3,01	4,68	-	-

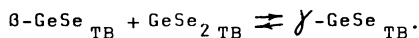
Система Ge-Se. Т-х-Проекция диаграммы Р-Т-х-системы Ge-Se представлена на рис. I.I,6 [12,13]. В системе обнаружены два соединения - моно- и диселенид германия. Моноселенид германия плавится инконгруэнтно при (948±3)К согласно реакции:

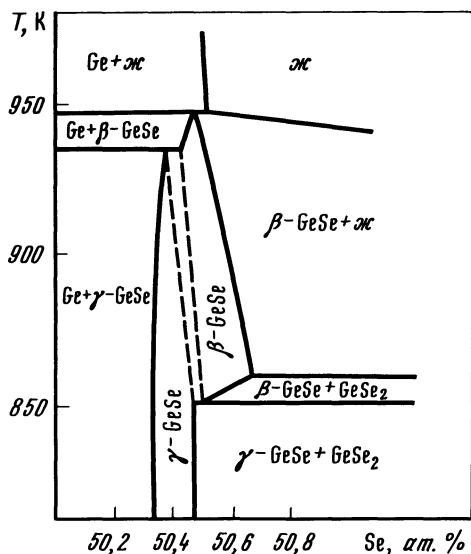


Область гомогенности на основе моноселенида германия по данным металлографического исследования лежит целиком на стороне избытка селена относительно стехиометрического состава и ее протяженность не превышает 0,2 ат. % Se (рис. I.2) [14]. Температура $\gamma \rightarrow \beta$ фазового перехода в GeSe зависит от степени отклонения от стехиометрии. Существует хорошее согласие данных работ [13] и [14] в отношении температуры и характера реакции образования γ -модификации со стороны германия:



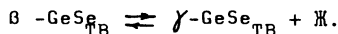
при 939 и 937 К соответственно. Однако имеются расхождения данных этих работ в отношении температуры и характера образования γ -GeSe со стороны селена. Так, согласно данным работы [14], термический эффект при 852 К, обнаруженный на кривых ДТА, соответствует реакции:





Р и с. 1.2. Область гомогенности моноселенида германия [14]

В работе же [13] этот эффект считается неравновесным. На кривых ДТА обнаружен новый эффект при 920 К, который связывается с реакцией:



По данным [13] температура $\gamma \rightarrow \beta$ превращения изменяется в интервале 939-920 К в зависимости от степени отклонения от стехиометрии.

Между моно- и диселенидами германия существует эвтектика при $56,0 \pm 0,5$ ат.% Se и температуре 856 ± 2 К [13]. В связи со склонностью сплавов, богатых селеном, к стеклообразованию в литературе имелись противоречивые данные, касающиеся положения эвтектики $\text{GeSe}_2 + \text{Se}$ [15]. В работе [13] положение этой эвтектики было уточнено: координаты эвтектической точки соответствуют $94,5 \pm 0,5$ ат.% Se и $T_{\text{э}} = 485 \pm 1$ К.

Диселенид германия плавится конгруэнтно при 1013 ± 4 К [12]. Известны три полиморфных формы кристаллов диселенида германия [14,16]. Низкотемпературной является желто-оранжевая α -модификация, которая рассматривается как деформированная структура типа CdI_2 с параметрами ромбической решетки: $a = 6,953 \pm 0,001$; $b = 12,220 \pm 0,005$; $c = 23,04 \pm 0,03$ Å (Пространственная группа P_{mmn}) [14]. Желтые монокристаллы $\beta - \text{GeSe}_2$ легко получают различными методами кристаллизации из жидкой фазы, а также методом химических транспортных реакций и сублимации. Кристаллическая структура $\beta - \text{GeSe}_2$ аналогична структуре высокотемпературной модификации GeSe_2 . $\beta - \text{GeSe}_2$ относится к моноклинной сингонии и имеет следующие параметры решетки: $a = 11,86$; $b = 16,88$ и $c = 7,036$ Å (Пространственная группа $P2_1/c$) [14]. Третья модификация - $\gamma - \text{GeSe}_2$ (красного цвета) была получена в работе [16] путем охлаждения расплава, подвергнутого выдержке при температуре 1133-1143 К в течение 100 ч. Кристалли-

ческая структура γ -GeSe₂ не определена. В работе [16] высказано предположение о подобии структуры γ -GeSe₂ структуре SnS₂. Термодинамические свойства диселенида германия исследовались в работе [17] (см. табл. I.I).

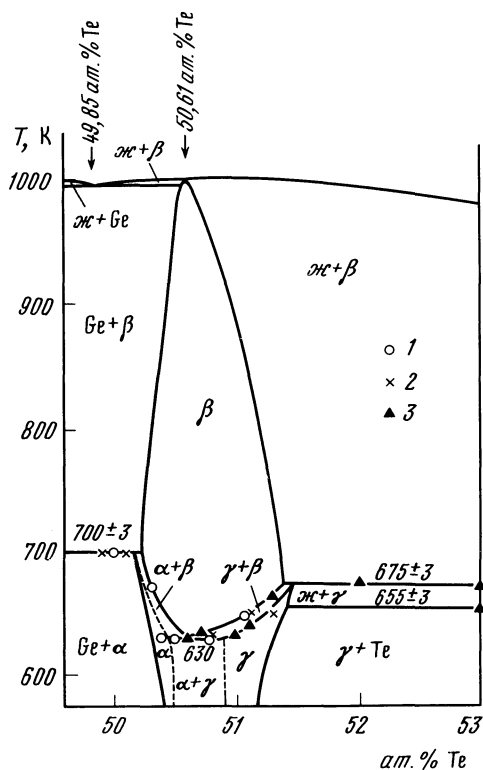
Система Ge - Te. Т-х-Проекция диаграммы Р-Т-х-системы Ge-Te представлена на рис. I.I, в [18,19]. В системе существует одно соединение - монотеллурид германия, которое образует эвтектику с теллуром. Координаты эвтектической точки - 85 ат.% Te; T_э = 648 К. В литературе имеются противоречивые данные относительно характера плавления монотеллурида германия. Согласно данным работы [19], GeTe плавится конгруэнтно при температуре 997 К. Максимум на кривой ликвидуса смещен относительно стехиометрического состава в сторону избытка теллура и отвечает составу 50,61 ат.% Te. Эвтектика (Ge+GeTe) имеет, по данным [19], температуру плавления 996 К и состав 49,85 ат.% Te. В ряде работ [18,20] полагают, что теллурид германия плавится инконгруэнтно при 997 К с положением перитектической точки вблизи 49,8 ат.% Te [20]. В соответствии с этими данными интерпретировались результаты измерения микротвердости теллурида германия с различным отклонением от стехиометрии [21], а также тепловых эффектов, связанных с плавлением и кристаллизацией теллурида германия стехиометрического состава [22]. Анализ данных, связанных с характером плавления теллурида германия, показывает, что большая часть экспериментальных данных [23-26] согласуется с выводом о конгруэнтном характере плавления GeTe в соответствии с данными работы [19]. К таким данным относятся: результаты ДТА сплава состава 50,61 ат.% Te с использованием в качестве эталона сплава эвтектического состава (49,85 ат.% Te); микроструктурного анализа сплавов, закаленных из расплава [23]; характер изменения температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла образцов с различным отклонением от стехиометрии в интервале температур 800-900 К [24], а также результаты металлографического исследования слитков, выращенных из расплава с содержанием 50 ат.% Te методом Бриджмена [25]. В соответствии с диаграммой состояния с инконгруэнтно плавящимся GeTe изменение состава такого слитка должно было бы происходить в соответствии с положением границы области гомогенности, насыщенной теллуром, и закончиться кристаллизацией эвтектики (GeTe+Te). Согласно же работе [25] в конечной части слитка наблюдались выделения германия, что является косвенным подтверждением диаграммы состояния, предложенной в работе [19].

Данные термодинамического анализа системы Ge - Te, сделанного в работе [27] в приближении теории регулярных растворов, а также результаты расчетов Р-Т-х-диаграммы состояния в работе [28], согласуются с положением максимума на кривой ликвидуса в системе Ge-Te на стороне избытка теллура относительно стехиометрического состава.

Теллурид германия имеет довольно широкую область гомогенности, простирающуюся от 50,3 до 51,2 ат.% Te [29]. Известны три полиморфные

модификации теллурида германия: высокотемпературная кубическая типа NaCl (β), устойчивая при температурах выше 700-675 К [30], и две низкотемпературные - ромбоэдрическая (α) [30] и ромбическая (γ) [31]. Ромбоэдрическая α -фаза (структурный тип α -As существует в узкой области составов вблизи границы области гомогенности со стороны германия, а γ -фаза при значительном отклонении от стехиометрии (больше 50,8 ат.% Te) [29]. Преобладающими нестехиометрическими дефектами в α -фазе являются дважды ионизированные вакансии в подрешетке германия, обуславливающие высокую концентрацию дырок - $p = (5 \div 10) 10^{20} \text{ см}^{-3}$. По данным работы [32] в сплавах с более высокой концентрацией дырок - $p = (1,2 \div 1,5) 10^{21} \text{ см}^{-3}$, лежащих по составу в области существования γ -фазы, значительный вклад в дефектообразование вносит антиструктурное разупорядочение.

На рис. 1.3 представлена общая картина фазовых превращений в теллуриде германия [29]. Ромбоэдрическая α -фаза образуется по перитектоидной реакции $\beta + \gamma \rightleftharpoons \alpha$ при $(700 \pm 3) \text{ К}$, ромбическая γ -фаза - по перитектической реакции $\beta + \gamma \rightleftharpoons \gamma$ при температуре $(675 \pm 3) \text{ К}$. При 630 К наблюдается эвтектоидный распад - $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$. Положение эвтектоидной точки соответствует 50,6 ат.% Te. Нонвариантная реакция $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ происходит при температуре $(655 \pm 3) \text{ К}$.



Р и с. 1.3. Область гомогенности теллурида германия [21]

1 - дилатометрия, 2 - точки получены из измерений электрофизических свойств, 3 - ДТА

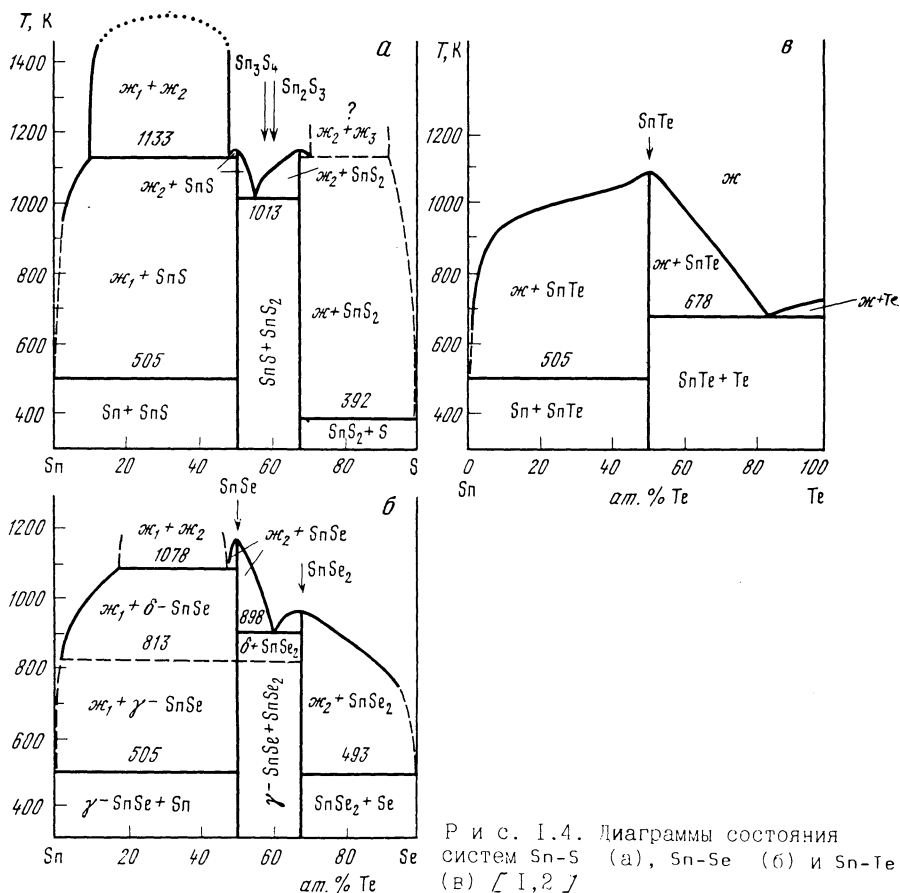
Другие варианты диаграммы состояния системы Ge-Te вблизи теллурида германия представлены в работах [14,33-35]. Различия в температурах фазовых превращений ($T_{ф.п.}$) и фазовом составе сплавов, по-видимому, связаны с трудностями достижения равновесия в системе Ge-Te при температурах ниже $T_{ф.п.}$ с различной термической предысторией образцов и их состоянием (литые, металлокерамические, мелкодисперсные). Согласно данным [33, 35] γ -GeTe образуется по перитектоидной реакции $\alpha + Te \rightleftharpoons \gamma$ при 638 К.

Монотеллурид германия является единственным соединением на равновесной диаграмме состояния системы Ge-Te, однако при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое возможно образование метастабильных промежуточных фаз. Так, в работе [36] было получено соединение $GeTe_4$, которое имеет кубическую решетку с периодом $a = 11,09 \text{ \AA}$ и довольно узкую область существования по температуре - от 450 до 513 К. В работе [37] при кристаллизации аморфных пленок при 473 К был получен дителлурид германия с кубической структурой типа β -кристобаллита, который при температуре 523 К разлагался на монотеллурид германия и теллур.

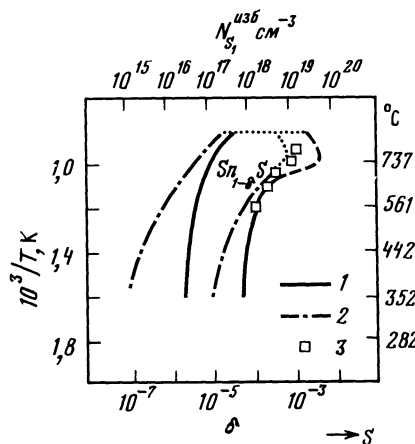
I.1.3. Системы олово - халькоген

Система Sn-S. Р-Т-х-Диаграмма системы Sn-S была построена в работе [38]. Т-х-Проекция диаграммы приведена на рис. I.4,а. В системе существуют два соединения, плавящиеся конгруэнтно: моносulfид и дисulfид олова с температурами плавления - 1154 и 1143 К соответственно. В работе [39] предполагалось существование соединений Sn_2S_3 и Sn_3S_4 , плавящихся инконгруэнтно, однако при исследовании системы Sn-S с помощью эффекта Мессбауэра существование этих соединений не подтвердилось [40]. Со стороны олова имеется область расслаивания в интервале составов от 10 до 48 ат.% S. Температура монотектической реакции отвечает $(1133 \pm 5) \text{ К}$. В интервале составов 70-90 ат.% S также предполагается наличие области расслаивания. Между соединениями SnS и SnS_2 существует эвтектика с координатами: 55 ат.% S; $T_e = (1013 \pm 2,5) \text{ К}$.

Моносulfид олова имеет узкую область гомогенности, расположенную целиком на стороне избытка серы относительно стехиометрического состава [41,42]. На рис. I.5 приведены границы области гомогенности моносulfида олова, определенные на основе измерения эффекта Холла после отжига образцов в интервале 625-1010 К при фиксированных давлениях серы. Границы области гомогенности рассчитаны исходя из соотношения $[v''_{Sn}] = p/2$, где p - холловская концентрация дырок при 300 К, а также на основе квазихимического подхода с учетом электронейтральных вакансий $[v^x_{Sn}]$ и ассоциатов $(v_{Sn} v_{Sn})^x$. Из рис. I.5 видно, что учет вклада электронейтральных дефектов сдвигает границы области гомогенности в сторону большей концентрации сверхстехиометрических атомов серы.



Р и с. I.4. Диаграммы состояния систем Sn-S (а), Sn-Se (б) и Sn-Te (в) [1,2]

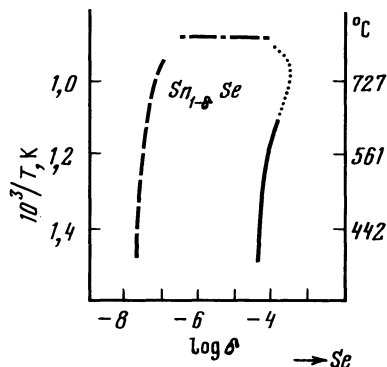


Р и с. I.5. Область гомогенности моносульфида олова [41] (δ - избыток серы относительно стехиометрии, ат/моль)

1 - расчет с учетом существования, кроме заряженных вакансий олова, электронейтральных вакансий $[V_{Sn}^x]$ и ассоциатов $(V_{Sn}V_{Sn})^x$, 2 - расчет из данных измерения холловской концентрации дырок (300 K) из соотношения $[V_{Sn}^x] = p_x/2$, 3 - [42]

Дисульфид олова кристаллизуется в слоистой структуре типа CdI_2 (Пространственная группа $-\text{P3m1}-\text{D}_{3d}^3$) со следующими параметрами решетки: $a = 3,646 \pm 0,003$; $c = 5,879 \pm 0,009$ Å, $c/a = 1,612$ [2]. Основной структурный элемент состоит из двух слоев ионов серы в гексагональной плотнейшей упаковке, при этом меньшие по размеру ионы олова располагаются между ними. Силы связи внутри таких трехслойных пакетов значительно больше, чем между пакетами, где в основном они определяются Ван-дер-Ваальсовыми силами. Различная упаковка этих трехслойных пакетов приводит к образованию различных политипов SnS_2 . В зависимости от условий роста кристаллов образуются 2H, 4H, 18R и другие более сложные политипы [43].

Система Sn-Se. В системе образуются два соединения - моно- и диселенид олова, плавящиеся конгруэнтно при 1153 и 948 К соответственно [2] (рис. 1.4,6). В системе со стороны олова обнаружена широкая область расщавивания (10-48 ат.% Se). Между SnSe и SnSe_2 существует эвтектика с координатами: 61 ат.% Se; $T_e = 898$ К. При 813 К обнаружены термические эффекты, связанные с фазовым превращением в моноселениде олова. Моноселенид олова имеет узкую область гомогенности, расположенную целиком на стороне избытка селена относительно стехиометрического состава [44] (рис. 1.6). Из результатов измерения эффекта Холла образцов, отожженных при различных парциальных давлениях паров селена в работе [44] сделан вывод, что преобладающими нестехиометрическими дефектами при $T > 713$ К являются дважды ионизированные вакансии олова - $[V_{\text{Sn}}'']$, а при температурах ниже 713 К - электронейтральные ассоциаты - $(V_{\text{Sn}}^x)_2$ и $(V_{\text{Sn}}^x)_4$. В работе [45] показано, что солидус со стороны селена носит ретроградный характер: наибольшая концентрация дырок в монокристаллах, насыщенных селеном, достигалась при 973 К и составляла $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. По мере понижения температуры наблюдалось снижение p и при 670 К она составила $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Граница области гомогенности, насыщенная оловом, по данным [45], приближалась к стехиометрии при понижении температуры. Минимальные значения концентрации дырок достигались отжигом в парах олова при 770 К и лежали в интервале от $p = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $p = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

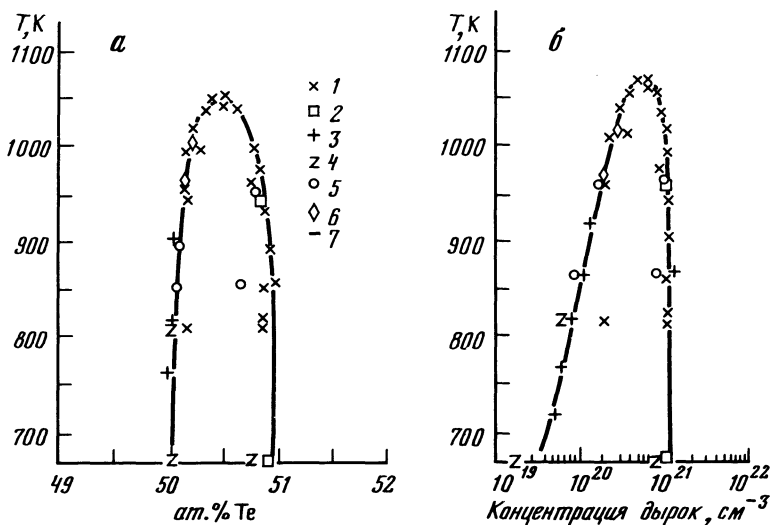


Р и с. 1.6. Область гомогенности моноселенида олова [44] (ϕ - избыток селена относительно стехиометрии, ат/моль)

Диселенид олова, как и дисульфид олова, кристаллизуется в структуре типа CdJ_2 и характеризуется следующими параметрами решетки: $a = 3,811 \pm 0,002$; $c = 6,137 \pm 0,003$ Å; $c/a = 1,61$ [2]. Подобно дисульфиду олова $SnSe_2$ имеет несколько политипных форм [46]. Свойства диселенида олова представлены в табл. I.1.

Система $Sn - Te$. Т-х-Проекция диаграммы Р-Т-х-системы $Sn - Te$ представлена на рис. I.4, в [1]. В системе существует одно соединение, плавящееся конгруэнтно при $(1079, 1 \pm 0,3) K$ [47]. Положение максимума на кривой ликвидуса отвечает составу 50,4 ат.% Те. Теллурид олова образует с теллуром эвтектику с координатами: 84 ат.% Те; $T_E = 678 K$ [1]. Со стороны олова существует вырожденная эвтектика ($Sn + SnTe$).

Область гомогенности теллурида олова расположена целиком на стороне избытка теллура относительно стехиометрического состава [47-52] (рис. I.7). Ее протяженность при 873 К составляет 50,1-51,1 ат.% Те [50]. Из результатов исследования концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки, пикнометрической плотности и парциального давления пара теллура следует, что преобладающими нестехиометрическими дефектами в теллуриде олова являются дважды ионизированные вакансии олова. На рис. I.7 наряду с экспериментальными данными определения границ области гомогенности [47-52] представлены расчетные данные, полученные на основе квазихимического подхода в предположении существования дефектов Шоттки донорского и акцепторного типа [53]. Из рис. I.7 видно, что существует хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными.



Р и с. I.7. Область гомогенности теллурида олова в координатах Т - %Те (а) и Т - концентрация дырок (б)

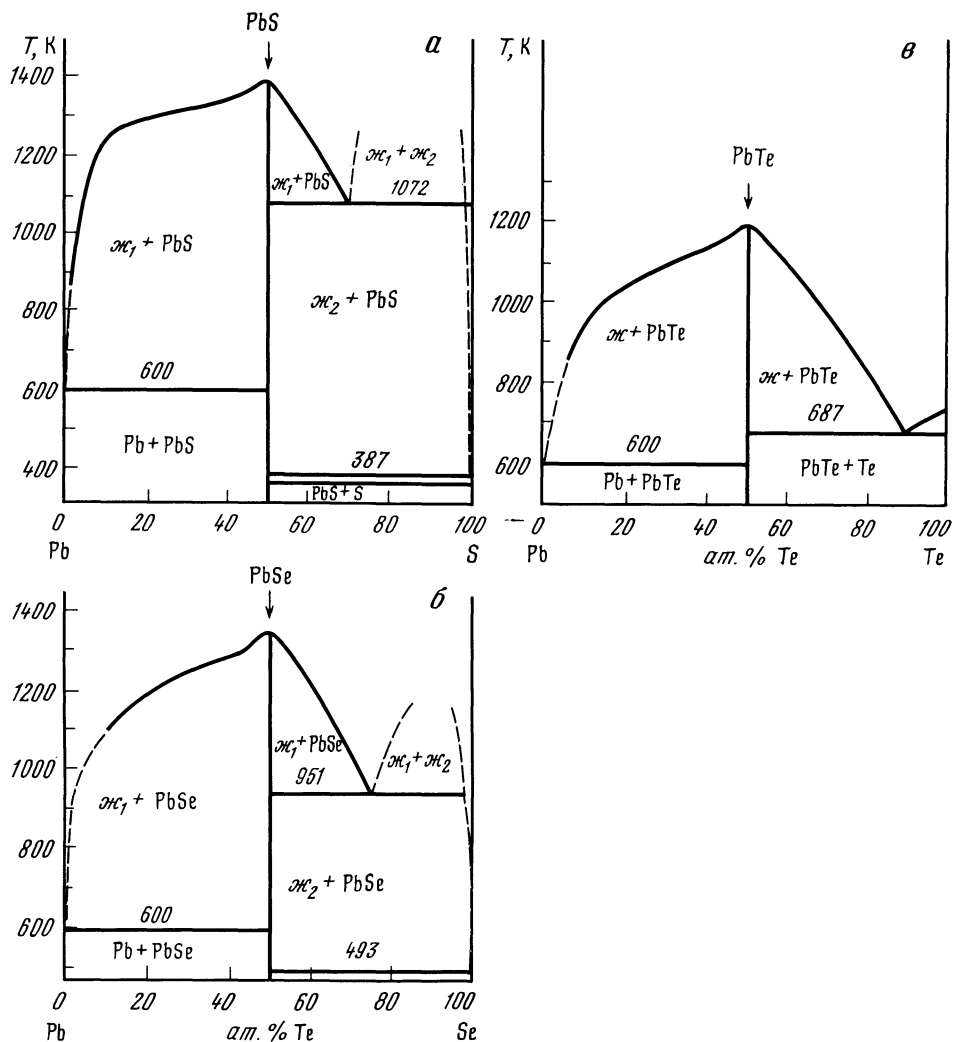
1 - [47], 2 - [48], 3 - [49], 4 - [50], 5 - [51], 6 - [52], 7 - [53], расчет

Калориметрическое исследование расплавов Sn-Te при 1140 К [54] показало, что на концентрационной зависимости теплоты смешения существует минимум вблизи состава с содержанием 50 ат.% Te. Эти результаты, а также данные работы [55], согласно которым на концентрационной зависимости электропроводности также существует минимум вблизи 50 ат.% Te, отражают тот факт, что в расплаве имеется сильное химическое взаимодействие между компонентами и возможно образование ассоциатов типа SnTe. Аналогичный вывод сделан в работе [56] на основе результатов измерения концентрационных и температурных зависимостей плотности и коэффициента объемного расширения расплавов Sn-Te, а также данных их рентгеноструктурного исследования. В работах [57, 58] расчет фазовых равновесий в системе Sn-Te был сделан с использованием модели субрегулярного ассоциированного раствора. В работе [57] при расчете не учитывалось существование области гомогенности на основе теллурида олова, а в работе [58] этот факт принимался во внимание, при этом в качестве преобладающих точечных дефектов рассматривались вакансии олова, а также антиструктурные дефекты типа Sn_{Te} . Результаты расчета линии ликвидуса и температуры невариантных равновесий в системе Sn-Te в рамках модели субрегулярного ассоциированного раствора находились в хорошем согласии с экспериментальными данными и использовались для их оптимизации.

1.1.4. Система свинец - халькоген

Система Pb - S. Т-х-Проекция диаграммы состояния системы Pb - S представлена на рис. 1.8, а [2]. В системе существует одно соединение, плавящееся конгруэнтно при 1400 К. Максимуму на кривой ликвидуса отвечает избыток свинца относительно стехиометрического состава $\delta = 3 \cdot 10^{-4}$ атом/моль, что соответствует 50,0075 ат.% Pb [59]. В интервале составов 70,5-99,1 ат.% S при 1072 К в системе Pb - S обнаружена область расслаивания. Состав эвтектики со стороны свинца лежит при 0,0017 ат.% S и получен экстраполяцией линии ликвидуса.

Область гомогенности на основе сульфида свинца была изучена с использованием измерений эффекта Холла после отжига монокристаллов PbS в интервале 973-1373 К при контролируемом парциальном давлении паров серы [59], а также с использованием метода микроосаждения в интервале температур 623-1185 К [60, 61] (рис. 1.9, а). Область гомогенности простирается как в сторону избытка свинца (n-тип), так и в сторону избытка серы (p-тип) относительно стехиометрического состава. Максимальная концентрация электронов и дырок в PbS, насыщенном свинцом или серой, соответственно составляет: $n = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (1185 К) [60] и $p = 1,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (1073 К) [61]. Отсюда следует, что максимальная протяженность области гомогенности сульфида свинца составляет 49,968-50,013 ат.% S. Расчет сделан исходя из предположения, что преобладающими дефектами донорного типа в $\text{PbS}(\text{Pb})$ являются однократно ионизированные вакансии серы, а дефектами акцепторного типа в $\text{PbS}(\text{S})$ являются однократно

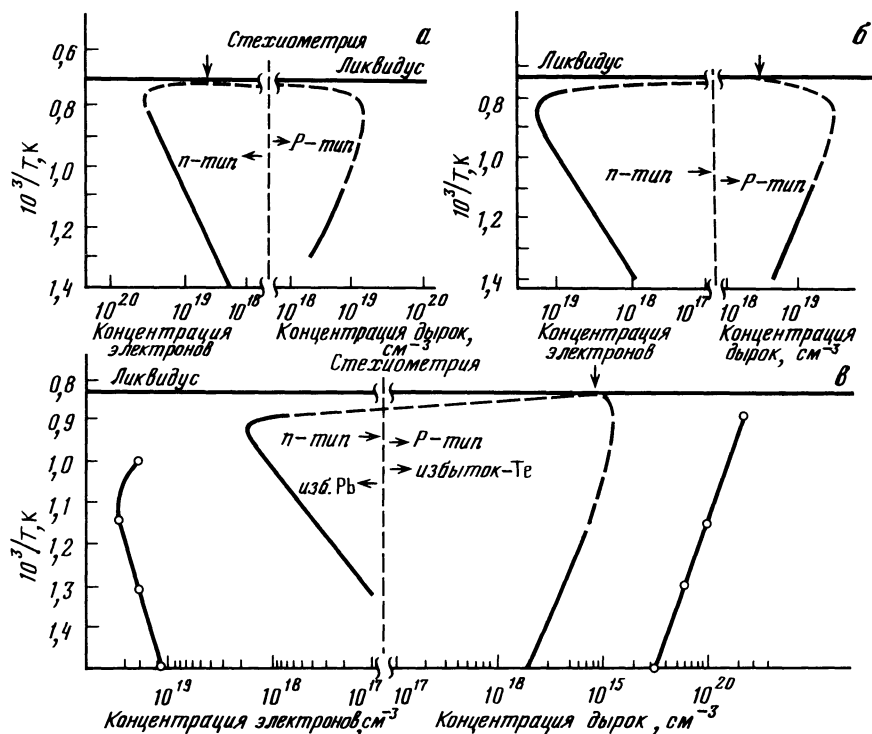


Р и с. 1.8. Диаграммы состояния систем Pb-S (а), Pb-Se (б) и Pb-Te (в) [2]

ионизированные вакансии свинца. Обзор работ, посвященных вопросам дефектообразования в халькогенидах свинца сделан в [62,63]. Как со стороны свинца, так и со стороны серы наблюдается ретроградная растворимость компонентов в сульфиде свинца. Прямолинейные участки кривых $n(p) = f(I/T)$ хорошо описываются следующим уравнением:

$$n(p) = N_0 \exp(-E/kT), \quad (1.1)$$

где энергия активации E (эВ) для халькогенидов свинца представлена в табл. 1.2, из которой видно, что при переходе от PbS к PbTe наблю-



Р и с. 1.9. Области гомогенности сульфида [59] (а), селенида [67-69] (б) и теллурида свинца [64,74] (в)

точки - данные [82]. Стрелки указывают составы, отвечающие максимуму на кривой ликвидуса

дается рост энергии активации как в халькогенидах, насыщенных свинцом, так и насыщенных халькогеном.

Т а б л и ц а 1.2.

Значение энергии активации E (эВ) в уравнении (1.1) для халькогенидов свинца

Энергия активации, интервал температур	Соединение, насыщ. свинцом			Соединение, насыщ. халькогеном		
	PbS	PbSe	PbTe	PbS	PbSe	PbTe
E , эВ	0,37 [60]	0,49 [61]	0,64 [64]	0,27 [61]	0,33 [61]	0,50 [64]
T , К	1185-623	1080-660	1073-673	1073-623	923-550	773-673

Система Pb - Se. В системе существует одно соединение - PbSe, плавящееся конгруэнтно при $1353,9 \pm 0,5$ К [2] (рис. 1.8,б). Максимум на кри-

вой ликвидуса смещен в сторону избыточного содержания селена относительно стехиометрического состава и находится при 50,005 ат.% Se по данным [65] и при 50,0075 ат.% Se по данным [66]. В интервале составов 76-98,8 ат.% Se в системе Pb-Se существует область расслаивания. Температура монотектической реакции соответствует 951,5 К. Экстраполяцией линии ликвидуса был найден состав эвтектики вблизи свинца, который отвечает 0,013 ат.% Se. Со стороны селена существует вырожденная эвтектика с температурой плавления - 493,2 К. Область гомогенности PbSe простирается как в сторону избытка свинца (n-тип), так и в сторону избытка селена (p-тип) относительно стехиометрического состава [67-69] (рис. 1.9,б). Литературные данные, касающиеся положения границы области гомогенности, насыщенной свинцом, хорошо согласуются друг с другом. Что касается границы, насыщенной селеном, то эти данные противоречивы, так как скорость микроосаждения избыточного селена вследствие ретроградной растворимости выше, чем избыточного свинца [67]. Максимальная концентрация электронов в образцах, насыщенных свинцом, составляет $n = 2,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1223 К [68]. Она уменьшается с понижением температуры и при 673 К составляет $n = 5,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Максимальная концентрация дырок в образцах, насыщенных селеном, составляет $p = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1073 К [68]. Эта величина существенно уменьшается с понижением температуры и при 673 К соответствует $p = 3,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [69]. Таким образом, из данных работ [67-69] следует, что PbSe имеет узкую область гомогенности с максимальной ее протяженностью от 49,967 до 50,028 ат.% Se (1073 К). Результаты прецизионного определения плотности кристаллов PbSe, а также экспериментов по самодиффузии Pb^{210} в PbSe показали, что преобладающими собственными дефектами в PbSe n-типа являются атомы свинца вмеждоузлиях, а в PbSe p-типа - однократно ионизированные вакансии свинца [2].

В работах [70-72] область гомогенности селенида свинца определялась с помощью физико-химического метода "извлечения", в котором селен извлекали при определенных условиях отжига в паровую фазу и определяли его количество фотоколориметрическим методом. Растворимость селена в PbSe, полученная этим методом, близка к определенной из концентрации носителей заряда в области температур - 1070-1275 К, однако существенно превышает последнюю в интервале температур 690-830 К. Предполагается, что такое различие данных связано с преобладанием в области температур 690-830 К электронейтральных дефектов, концентрация которых намного превышает концентрацию ионизированных дефектов.

Система Pb - Te. В системе Pb - Te существует одно соединение - теллурид свинца, плавящееся конгруэнтно при $(1197 \pm 0,5) \text{ К}$ [2] (см. рис. 1.8,в). Ликвидус на стороне, богатой теллуром, на рис. 1.8,в приведен по данным работы [73]. Линия ликвидуса в системе Pb - Te, как и в системах Pb-S и Pb - Se, асимметрична относительно состава 50 ат.% Te. Вблизи этого состава на кривой ликвидуса имеется резко выраженный

максимум, который смещен в сторону избытка теллура относительно стехиометрического состава и соответствует 50,012 ат.% Те по данным [74] и 50,014 ат.% Те по данным [75]. Координаты эвтектической точки на стороне теллура в системе Рb-Те отвечают 85,5 ат.% Те; $T_{\text{э}} = 678 \text{ К}$ [1] или 89,3 ат. % Те; $T_{\text{э}} = 686 \text{ К}$ [76].

Система Рb - Те являлась предметом ряда термодинамических расчетов [28,77,78]. Из исследования расплавов Рb - Те методом колориметрии [79] при 1210 К, показавших наличие минимума вблизи 50 ат.% Те на концентрационной зависимости теплоты смешения, а также из результатов измерения плотности расплавов Рb - Те [56,80] сделан вывод о возможности существования в жидкой фазе ассоциатов типа РbТе в равновесии с атомами свинца и теллура. Расчет фазовых равновесий в системе Рb-Те, который был выполнен с использованием модели сильно ассоциированного регулярного раствора [78], показал хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных данных, касающихся положения кривой ликвидуса и температур невариантных равновесий.

Область гомогенности теллурида свинца изучалась в работах [64, 68, 74, 81-83] (см. рис. 1.9,в). Как и в случае PbS, PbSe, образцы, содержащие избыток теллура относительно стехиометрического состава, были р-типа, а содержащие избыток свинца - n-типа. По данным работ [64,74], где проводилось исследование области гомогенности методом "замороженных" равновесий, максимальная концентрация электронов и дырок в РbТе, насыщенном свинцом или теллуrom, соответственно составляла: $n = 3,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $p = 7,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (1048 К). Это соответствует протяженности области гомогенности при 1048 К от 49,944 до 50,013 ат.% Те. Для теллурида свинца, так же как и для PbS, PbSe, характерны явления микроосаждения компонентов в процессе охлаждения вследствие ретроградной растворимости компонентов в РbТе. В связи с этим наиболее достоверными данными по протяженности области гомогенности теллурида свинца следует считать те, которые были получены в работе [82] из экспериментов по эффекту Холла и измерению оптической плотности паров непосредственно при высоких температурах. В результате таких экспериментов было показано, что протяженность области гомогенности теллурида свинца существенно больше, чем это определено в работах [64, 74]. По данным [82] максимальная концентрация электронов и дырок в РbТе, насыщенном свинцом или теллуrom, соответственно составляет: $n = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (873 К) и $p = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (1073 К). Это отвечает протяженности области гомогенности теллурида свинца - от 49,95 до 50,336 ат.% Те.

На основе прецизионного определения периода решетки РbТе в зависимости от степени отклонения от стехиометрии в сочетании с данными по концентрации носителей заряда и результатов экспериментов по аннигиляции позитронов был определен тип преобладающих точечных дефектов в РbТе р- и n-типа [82]. Показано, что разупорядочение имеет место в основном в подрешетке свинца. В РbТе р-типа преобладающими собственными дефектами являются вакансии свинца (по-видимому, однократно ионизирован-

ные), а в PbTe n -типа - атомы свинца в междоузлиях как в ионизированном, так и в электронейтральном состоянии.

В работе [83] с помощью описанного выше метода "извлечения" была определена растворимость в PbTe свинца в интервале 788-1064 К и теллура в интервале 632-1168 К, Показано, что при температурах выше 900 К преобладающими являются ионизированные дефекты, концентрация которых совпадает с полученной из данных по концентрации носителей заряда [63]. При температурах меньше 800 К вблизи границы области гомогенности PbTe , насыщенной теллуrom, преобладают электронейтральные дефекты, вклад которых возрастает с понижением температуры.

Приведенные данные показывают, что характер дефектообразования в халькогенидах свинца является достаточно сложным, соотношение между концентрацией носителей заряда и концентрацией собственных дефектов окончательно не установлено, вследствие чего имеется некоторая неопределенность в положении границ областей гомогенности, полученных из результатов измерения эффекта Холла.

Анализ описанных выше диаграмм состояния систем $A^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{VI}}$ позволяет выявить некоторые основные тенденции в их характере при изменении атомного номера металла или халькогена. Из рис. 1.1, 1.4, 1.8 видно, что при увеличении атомного номера металла или халькогена диаграммы состояния систем $A^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{VI}}$ приобретают более простой вид: уменьшается тенденция к расслаиванию в жидком состоянии, а также число соединений, образующихся в системах, при этом их устойчивость возрастает. Так, в системах $\text{Ge} - \text{S} (\text{Se})$ и $\text{Sn}-\text{S} (\text{Se})$, кроме монокхалькогенидов, образуются устойчивые, конгруэнтно-плавящиеся дихалькогениды. В системах $\text{Pb} - \text{B}^{\text{VI}}$ образуются только монокхалькогениды, плавящиеся конгруэнтно. Единственными соединениями в системе $A^{\text{IV}}-\text{Te}$ также являются монотеллуриды, характеризующиеся отклонением максимума на кривой ликвидус в сторону избытка теллура относительно стехиометрического состава, величина которого уменьшается по ряду $\text{GeTe} - \text{SnTe} - \text{PbTe}$. В целом, можно отметить следующую основную тенденцию: при увеличении атомного номера металла или халькогена наблюдается переход от образования соединений с различной стехиометрией и сложной кристаллической структурой с преобладанием ковалентной составляющей связи к образованию соединений с более простой стехиометрией и структурой с заметным вкладом ионной и металлической составляющих связи [84].

1.2. Кристаллическая структура и химическая связь в соединениях $A^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Соединения $A^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ являются изоэлектронными бинарными аналогами элементов V группы Периодической системы с пятью валентными электронами на атом и при нормальных условиях относятся к трем структурным типам - NaCl (β), SnS (γ) и α -As (α) / 2 /. Кубическая структура типа NaCl характерна для халькогенидов свинца и теллурида олова. Теллурид герма-

Т а б л и ц а I.3

Кристаллическая структура соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ при нормальных условиях

Соединение	Сингония	Пространственная группа	Структурный тип	Периоды решетки			Литература
				a, Å	b, Å	c, Å	
GeS	Ромбическая (f)	$\text{D}_{2h}^{16}-\text{Pcmn}$	SnS	4,29±0,01	3,64±0,01	10,42±0,03	[85]
GeSe	Ромбическая (f)	$\text{D}_{2h}^{16}-\text{Pcmn}$	SnS	4,403±0,005	3,852±0,005	10,82±0,01	[86]
$\text{Ge}_{0,99+0,98}\text{Te}$	Ромбоэдрическая (d)	$\text{C}_{3v}^5-\text{R}\bar{3}\text{m}$	d-As	5,986±0,01 ($\alpha_R^\circ = 88,35$)	-	-	[87, 88]
$\text{Ge}_{0,96+0,94}\text{Te}$	Ромбическая (f)	-	-	4,36±0,01	4,15±0,01	11,76±0,01	[17]
SnS	Ромбическая (f)	$\text{D}_{2h}^{16}-\text{Pcmn}$	SnS	4,33±0,02	3,98±0,02	11,18±0,02	[89]
SnSe	Ромбическая (f)	$\text{D}_{2h}^{16}-\text{Pcmn}$	SnS	4,46±0,01	4,19±0,03	11,57±0,03	[90]
SnTe	Кубическая (b)	$\text{O}_h^2-\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	NaCl	6,3272 насыщ. оловом	-	-	[50]
PbS	Кубическая (b)	$\text{O}_h^2-\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	NaCl	5,9362	-	-	[91]
PbSe	Кубическая (b)	$\text{O}_h^2-\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	NaCl	6,1243	-	-	[91]
PbTe	Кубическая (b)	$\text{O}_h^2-\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	NaCl	6,4603	-	-	[91]

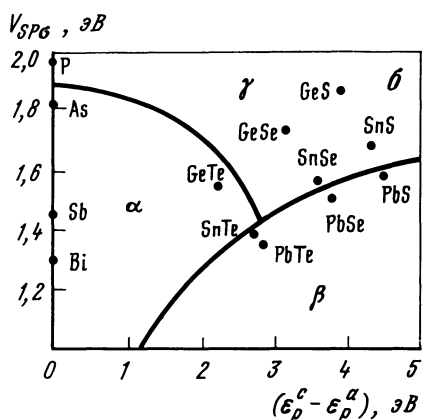
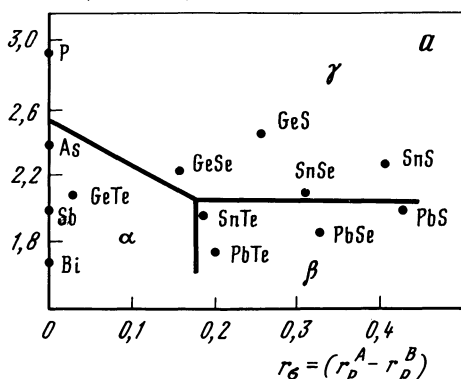
ния с небольшим отклонением от стехиометрии имеет ромбоэдрическую структуру типа α -As.

Ромбическая структура типа SnS характерна для сульфидов и селенидов германия и олова, а также для теллурида германия с существенным отклонением от стехиометрии. Параметры решетки соединений $A^{IV}B^{VI}$ суммированы в табл. 1.3 [85-91].

Современные классификации соединений $A^{IV}B^{VI}$, в основу которых положено рассмотрение связи кристаллического строения с изменением характера химической связи при изменении атомного номера металла или халькогена, предложены в работах [92-95]. Для характеристики химической связи в работах [92,93] использовались определенные комбинации орбитальных радиусов Джона и Блоха - r_σ и r_π^{-1} , коррелирующие с ростом степени ионности и ковалентности соответственно (рис. 1.10,а). Величина $r_\sigma = (r_p^A - r_p^B)$ согласно работе [92] является мерой электроотрицательностей р-состояний атомов А и В. Из рис. 1.10,а видно, что граница между областями существования ромбоэдрической и кубической структур определяется величиной r_σ . Согласно классификации [92] α -GeTe обладает наименьшей степенью ионности среди соединений $A^{IV}B^{VI}$ и входит в одну структурную группу с Bi, Sb и α -As.

Ромбоэдрическая структура α -GeTe может быть получена растяжением кубической гранецентрированной решетки типа NaCl вдоль оси $\langle 111 \rangle$ с одновременным сдвигом подрешеток друг относительно друга вдоль этой оси (рис. 1.11). В результате образуются двухслойные пакеты Ge-Te с более сильными связями внутри пакета ($d_{\text{Ge-Te}} = 2,79 \text{ \AA}$), чем между ними ($d_{\text{Ge-Te}} = 3,22 \text{ \AA}$). Связь структуры α -GeTe с кубической структурой типа NaCl видна из рис. 1.11.

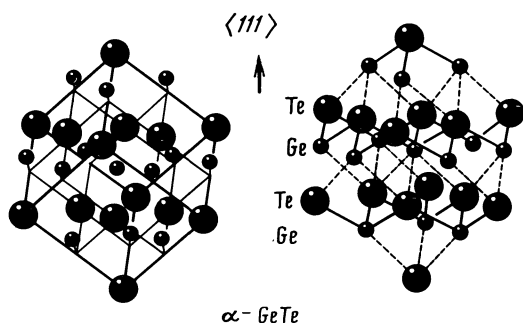
$$r_\pi^{-1} = [(r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B)]^{-1}$$



Р и с. 1.10. Современная классификация соединений $A^{IV}B^{VI}$ по типу кристаллической структуры и характеру химической связи

а - [92], рост значений r_σ и r_π^{-1} соответствует увеличению степени ионности и ковалентности связи соответственно, б - [94], $V_{sp\sigma}$ - матричный элемент sp-взаимодействия, $(\epsilon_p^c - \epsilon_p^a)$ - разность значений термов р-электронов катиона и аниона

Р и с. I.II. Кристаллическая структура α -GeTe [87,88]



Если рассматривать примитивную ромбоэдрическую ячейку, содержащую два атома, ромбоэдрическое искажение проявляется в отличии угла примитивного ромбоэдра от 60° , значения, характерного для структуры типа NaCl. Смещение атомов вдоль тригональной оси характеризуется параметром смещения "u", который вместе с периодом примитивной ячейки ($a_{\text{пр}} = a_{\text{куб}}/\sqrt{2}$) и углом ромбоэдричности приведен в табл. I.4.

Т а б л и ц а I.4

Параметры примитивной ромбоэдрической ячейки α -GeTe и элементов V группы Периодической системы / 96 /

Элемент, соединение	$a_{\text{пр}}, \text{\AA}$	$\alpha_R, \text{градус}$	Параметр смещения "u"
α -As	4,131	54,17	0,226
Sb	4,507	57,11	0,233
Bi	4,746	57,24	0,237
α -GeTe	4,234	58,25	0,233 [97] 0,237 [98]

Среди элементов V группы наибольшее искажение характерно для структуры α -мышьяка. Искажение уменьшается при переходе от мышьяка к висмуту. Из табл. I.4 видно, что α -GeTe характеризуется искажением кристаллической решетки, близкой к наблюдаемым для элементов V группы. Отличие заключается в том, что две подрешетки в структуре α -GeTe состоят из неэквивалентных атомов, вследствие чего исчезает центр симметрии, характерный для структуры элементов V группы.

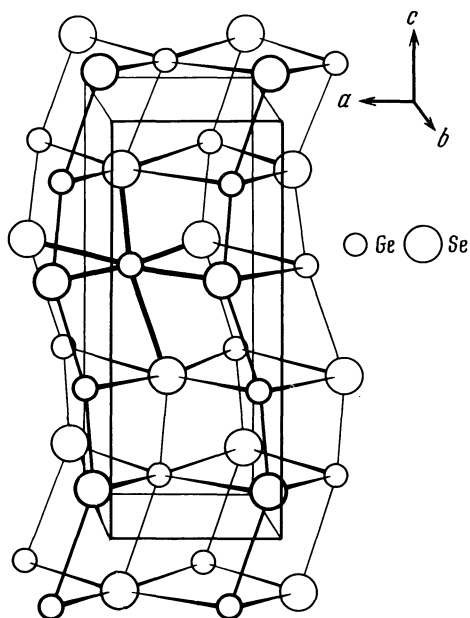
Согласно классификации соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ [92] рост ионной составляющей связи (рост χ) способствует стабилизации кубической структуры типа NaCl в халькогенидах свинца и теллуриде олова. Важность вклада ионности в стабилизацию кубической структуры проявляется, например, при сравнении структуры сурьмы и теллурида олова, ее ближайшего изоэлектронного аналога. Наличие ионной составляющей связи в SnTe является единственным фактором, отличающим эти вещества друг от друга и способствующим

щим стабилизации структуры типа NaCl. В работе [99] предполагается, что существует критическое значение степени ионности, выше которого ромбоэдрическая структура становится неустойчивой.

Как полагают в работах [84,96], связь в халькогенидах свинца осуществляется за счет ненасыщенных резонансных р-связей вдоль осей куба, так как имеется только шесть р-электронов на два атома и шесть ближайших соседей. При этом s-электроны занимают глубокие валентные зоны и их вклад в связи незначителен. Ситуация изменяется при переходе от халькогенидов свинца к более легким сульфидам и селенидам германия и олова, так как энергия расщепления s- и р-состояний при этом уменьшается. В работе [92] в качестве меры sp-расщепления использовалась координата r_{sp} , которая представляет собой разность между орбитальными радиусами s- и р-состояний для двух атомов:

$$r_{\text{sp}} = (r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B). \quad (\text{I.2})$$

По мере уменьшения энергии расщепления этих состояний (роста r_{sp}^{-1}) возрастает вероятность образования направленных sp-гибридных связей и энергетически выгодным становится образование более сложных структур с высокой степенью ковалентности. Такой структурой, которая может быть получена путем незначительной деформации кубической решетки, является ромбическая структура типа SnS, характерная для сульфидов и селенидов германия и олова, а также для черного фосфора. Параметры ромбической ячейки связаны с периодом кубической решетки типа NaCl (a_0) следующими соотношениями: $a = b = a_0/2$; $c \approx 2a_0$. Для структуры типа SnS характерно образование двойных слоев, перпендикулярных оси "с" (рис. I.12). Связь между двойными слоями ослаблена, о чем свидетельствует наличие (001) плоскостей спайности. Атомы металла в ромбической структуре имеют сильно искаженное октаэдрическое окружение, так как они расположены не в центре октаэдра, а смещены в направлении одной из его граней. В результате три атома халькогена расположены на ближайшем расстоянии от атомов металла и принадлежат одному двойному слою, а три других атома халькогена находятся на более удаленном расстоянии, причем один из них принадлежит соседнему двойному слою. Таким образом, координация атомов в структуре типа SnS может рассматриваться как (5+1). В табл. I.5 приведены средние значения межатомных расстояний металл-халькоген для ближайших (d_1) и более удаленных (d_2) соседей. В структуре черного фосфора каждый атом имеет трех соседей на одинаковом расстоянии - 2,18 Å. Связь между соседними двойными слоями слабее, чем внутри слоя (наименьшее расстояние между двойными слоями - 3,68 Å). В табл. I.5 приведена величина $\Delta = (d_2 - d_1)$, которая может служить мерой искажения решетки от идеальной кубической типа NaCl с $\Delta = 0$ [86]. Большая величина Δ для черного фосфора характеризует тенденцию к образованию тригонально-пирамидальных связей и ослаблению связей с тремя более удаленными соседями.



Р и с. 1.12. Кристаллическая структура моноселенида германия $\angle 90^\circ$

Т а б л и ц а 1.5

Межатомные расстояния в структуре соединений $A^{IV}B^{VI}$ с ромбической решеткой и черного фосфора

Соединение	$d_1 (\text{\AA}) \angle 100^\circ$	$d_2 (\text{\AA}) \angle 100^\circ$	$\Delta = d_2 - d_1 \angle 86^\circ$
P	2,18	3,87	1,69
GeS	2,58	2,97	0,39
GeSe	2,57	3,33	0,76
SnS	2,66	3,31	0,65
SnSe	2,80	3,39	0,59

В работе [94] предложена классификация соединений $A^{IV}B^{VI}$ (рис. 1.10,б), основанная на двух параметрах - разности значений термов р-валентных электронов катиона и аниона:

$$\Delta \xi = (\xi_p^c - \xi_p^a), \quad (1.3)$$

и значениях матричных элементов sp-взаимодействия ($V_{sp\sigma}$). Последние определялись на основе соотношения Харрисона $\angle 101^\circ$:

$$V_{sp\sigma} = \hbar^2 / m d^2, \quad (1.4)$$

где ζ - безразмерный параметр, зависящий от типа кристаллической решетки ($\zeta = 1,84$ для кубической решетки), m - масса электрона, d - среднее межатомное расстояние, отношение \hbar^2/m равно $7,62 \text{ эВ \AA}^2$. Из рис. I.10,6 видно, что увеличение $\Delta\epsilon$ способствует стабилизации кубической структуры типа NaCl, а рост $v_{sp\sigma}$, т.е. увеличение степени sp -гибридизации, дестабилизирует эту структуру. Ромбоэдрическая структура устойчива при низких значениях $\Delta\epsilon$ и $v_{sp\sigma}$, кубическая - при высоких значениях $\Delta\epsilon$ и низких $v_{sp\sigma}$, а ромбическая структура устойчива при высоких значениях обоих параметров. Сопоставление параметров, используемых для характеристики степени ионности и ковалентности в работах [92] и [94], показывает, что рост $\Delta\epsilon$ коррелирует с увеличением r_σ а рост $v_{sp\sigma}$ - с увеличением r_π^{-1} .

Интересной кристаллохимической особенностью, характерной только для теллурида германия, является его способность изменять тип **искажения** решетки низкотемпературной фазы с ростом степени отклонения от стехиометрии и увеличением концентрации нестехиометрических дефектов. При небольшом отклонении от стехиометрии существует ромбоэдрически искаженная α -модификация, изоструктурная элементам V группы - Bi, Sb и α -As. При значительном отклонении от стехиометрии ($p > 1,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) образуется ромбическая γ -модификация, отнесенная авторами работы [31] к тому же структурному типу, что и сульфиды, селениды германия и олова стехиометрического состава. В работе [102] такое понижение симметрии кристаллической решетки связывают, в согласии с концепцией химической связи [92], с усилением sp -взаимодействия при увеличении содержания теллура в связи с происходящим при этом уменьшением межатомных расстояний.

В работе [103] на основе анализа интенсивностей дифракционных максимумов структурных и сверхструктурных отражений предложена модель образования γ -GeTe, основанная на упорядочении нестехиометрических дефектов - вакансий германия, концентрация которых достаточно велика и составляет 2,5 вакансии на одну элементарную ячейку. С позиций этой модели степень ромбического искажения решетки γ -фазы определяется степенью порядка в расположении дефектов при $T < T_c$. Второй подход, развиваемый в работах [104,105], основан на "перетекательном" механизме фазового перехода. Согласно этой модели, для больших концентраций свободных дырок энергетически наиболее выгодное перераспределение свободных дырок между долинами и многодолинном полупроводнике (каким является GeTe) реализуется в случае ромбического искажения решетки. Для меньших концентраций дырок более предпочтительным является ромбоэдрически деформированное состояние кристалла. Зависимость характера искажения решетки от концентрации носителей заряда указывает на важность электронной подсистемы в структурной неустойчивости теллурида германия.

Рассмотренные классификации соединений $A^{IV}B^{VI}$ указывают на сложный характер химической связи в этих соединениях, в основном - ионно-ковалентный. В работе [84] подчеркивалось, что "**металлизация**" связи при увеличении среднего атомного номера z [95] для соединений $A^{IV}B^{VI}$,

проявляющаяся в уменьшении ширины запрещенной зоны и меньшей связанности валентных электронов, способствует стабилизации кубической структуры типа NaCl.

1.3. Фазовые переходы в соединениях $A^{IV}B^{VI}$

Данные по фазовым переходам в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ под влиянием температуры обобщены в табл. 1.6 [106-122]. Проблема структурной неустойчивости соединений $A^{IV}B^{VI}$ нашла отражение в обзорах по фазовым переходам [34,95,120,123] и др.

Как видно из табл. 1.6, в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ реализуются три типа фазовых переходов. В халькогенидах германия происходит переход из ромбической структуры типа SnS в кубическую типа NaCl ($\gamma \rightarrow \beta$). В сульфиде и селениде олова наблюдается фазовый переход из ромбической структуры типа SnS в более симметричную ромбическую структуру типа PbS ($\gamma \rightarrow \delta$). В теллуридах германия и олова происходит переход из низкотемпературной ромбоэдрической структуры в высокотемпературную кубическую типа NaCl ($\alpha \rightarrow \beta$).

Фазовые переходы $\gamma \rightarrow \beta$ в халькогенидах германия относятся к переходам первого рода, сопровождаются скачком объема (рис. 1.13), скрытой теплотой фазового перехода (табл. 1.6) и явлениями гистерезиса при нагреве и охлаждении. Согласно работе [108], фазовый переход $\gamma \rightarrow \beta$ связан с дегибридизацией химических связей при увеличении температуры. Относительно фазового перехода в GeS в литературе имеются противоречивые данные: переход $\gamma \rightarrow \beta$ зафиксирован при изучении спектров комбинационного рассеяния [106, 107] и при колориметрическом исследовании [109], однако не был обнаружен при высокотемпературном рентгеновском исследовании [109], вследствие, вероятно, его близости к температуре плавления. Из рис. 1.13, где даны температурные зависимости периодов решетки $GeSe$ и γ - $GeTe$, видно, что период a уменьшается, а периоды b и c растут с увеличением температуры, сравниваясь в кубической β -фазе. В работах [14,33,35] предполагалось, что переход $\gamma \rightarrow \beta$ в γ -теллуриде германия происходит через образование α -фазы в качестве промежуточной. Данные высокотемпературного рентгеновского исследования [124] показали, что фазовый переход происходит непосредственно в β -фазу через двухфазную область ($\gamma + \beta$). Этот результат согласуется с выводом кристаллохимического анализа о том, что структура γ -фазы является производной от кубической структуры типа NaCl и получается ее растяжением вдоль одного из шести направлений $\langle 110 \rangle$.

На рис. 1.14 представлены температурные зависимости параметров решетки сульфида (а) и селенида (б) олова, в которых при повышении температуры происходит фазовый переход от ромбической структуры типа SnS в ромбическую структуру типа PbS (пространственная группа - D_{2h}^{17}) [114-116]. Из рис. 1.14 видно, что по мере увеличения температуры период "с" непрерывно растет, а периоды "а" и "в" приближаются друг к другу.

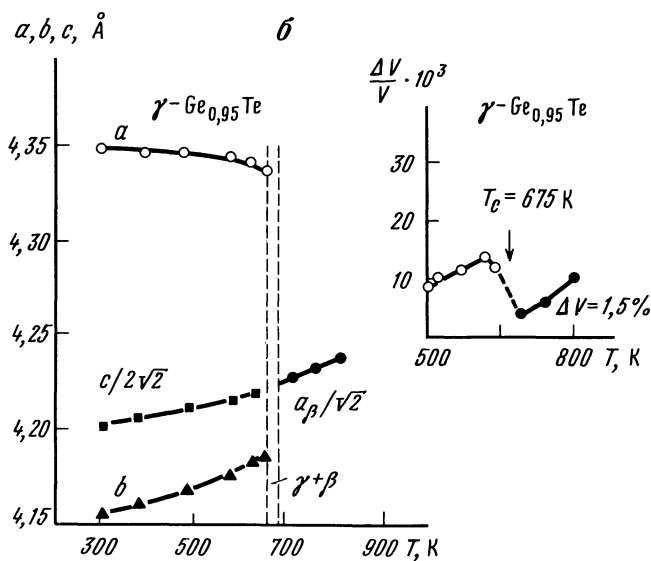
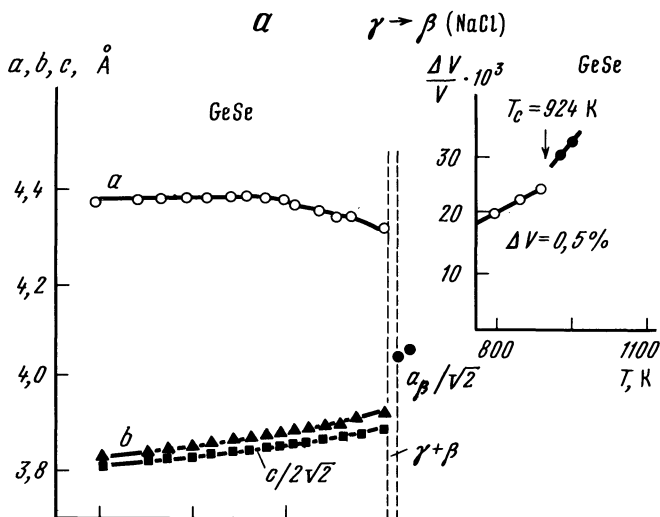
Фазовые переходы в соединениях $\text{A}^{IV}\text{B}^{\text{VI}}$

Соединение	Тип фазового перехода	T_c , К	Периоды решетки высокотемпе- ратурной фазы, Å				Теплота перехода, кДж/моль	Энтропия перехода, Дж/(моль К)	Метод исследования
			a	b	c	c			
I	2	3	4	5	6	6	7	8	9
GeS	$\gamma \rightarrow \beta$	853 $\angle 106, 107 \text{ }^\circ$	-	-	-	-	-	-	Спектры комбинацион- ного рассеяния $\angle 106,$ 107 °
Не обнару- жен $\angle 108 \text{ }^\circ$									
	$\gamma \rightarrow \beta$	852	-	-	-	-	$1,8 \pm 0,56$	$2,11 \pm 0,6$	РФА $\angle 108 \text{ }^\circ$ Колориметрия $\angle 109 \text{ }^\circ$
GeSe*	$\gamma \rightarrow \beta$	924	$5,73 \pm 0,0003$ (930 К)	-	-	-	-	-	РФА $\angle 110 \text{ }^\circ$
	$\gamma \rightarrow \beta$	934	-	-	-	-	$3,3 \pm 1,2$	$3,6 \pm 1,2$	ДТА $\angle 111 \text{ }^\circ$
	$\gamma \rightarrow \beta$	893	-	-	-	-	-	-	Колориметрия $\angle 112 \text{ }^\circ$
$\gamma\text{-Ge}_{0,94}\text{Te}$	$\gamma \rightarrow \beta$	675	$5,982 \pm 0,0003$ (700 К)	-	-	-	-	-	ДА, РФА $\angle 29 \text{ }^\circ$
$\gamma\text{-Ge}_{0,942}\text{Te}$	$\gamma \rightarrow \beta$	671	-	-	-	-	$2,2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	ДСК $\angle 113 \text{ }^\circ$
SnS	$\gamma \rightarrow \delta^{**}$	878 $\angle 114, 116 \text{ }^\circ$	$4,148 \pm 0,002$ (905 К)	$4,177 \pm 0,002$	$11,48 \pm 0,005$	$11,48 \pm 0,005$	-	-	РФА $\angle 115 \text{ }^\circ$
	$\gamma \rightarrow \delta$	875	-	-	-	-	0,67	0,7	Колориметрия $\angle 117 \text{ }^\circ$
SnSe*	$\gamma \rightarrow \delta'$	807 $\angle 114-116 \text{ }^\circ$	$4,310 \pm 0,006$ (825 К)	$4,318 \pm 0,004$	$11,705 \pm 0,007$	$11,705 \pm 0,007$	-	-	РФА $\angle 115 \text{ }^\circ$
		793	-	-	-	-	$1,6 \pm$	2,0	Микрокалориметрия $\angle 118 \text{ }^\circ$
GeTe ($p = 5,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	$\alpha \rightarrow \beta$	700	$6,010 \pm 0,003$	-	-	-	-	-	ДА, РФА $\angle 29, 119 \text{ }^\circ$

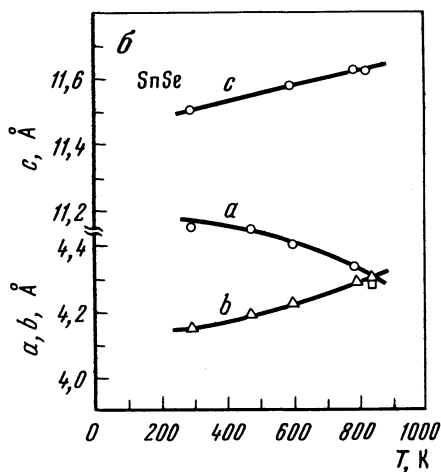
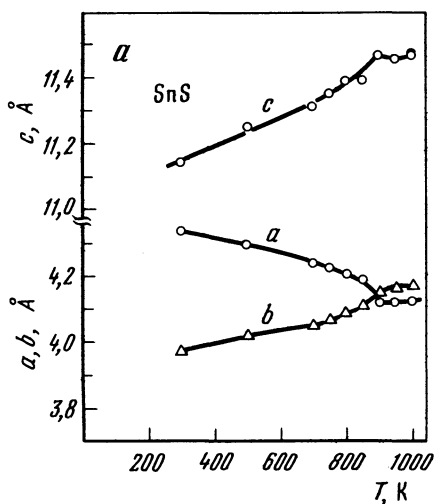
GeTe ($p = 10 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)	$\alpha \rightarrow \beta$	659	-	-	-	-	$\Delta A, \text{РФА } \angle 29 \text{ J},$ $\angle 119 \text{ J}$
$\text{Ge}_{0,988}\text{Te}$	$\alpha \rightarrow \beta$	689	-	-	-	$0,66++0,03$	$0,96++0,06$ ДСК $\angle 113 \text{ J}$
SnTe ($p = 1,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)	$\alpha \rightarrow \beta$	98	-	-	-	-	$\rho = f(T) \angle 120 \text{ J}$
SnTe ($p = 7,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)	$\alpha \rightarrow \beta$	37	-	-	-	-	$\rho = f(T) \angle 120 \text{ J}$
SnTe ($p \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)	$\alpha \rightarrow \beta$	70	$\alpha_R = 89,895^\circ$ (5 K)	-	-	-	РФА $\angle 121 \text{ J}$

* На основе исследования спектров комбинационного рассеяния $\angle 122 \text{ J}$ предполагается существование новых низко-температурных фазовых переходов в GeSe, SnSe, при $T = 120$ и 50 K соответственно.

** δ - фазы имеют структуру типа 113.



Р и с. 1.13. Температурные зависимости периодов
решетки и относительного изменения объема $\Delta V/V$
моноселенида германия [110] - (а) и $\alpha\text{-Ge}_{0,95}\text{Te}$ [124] (б)

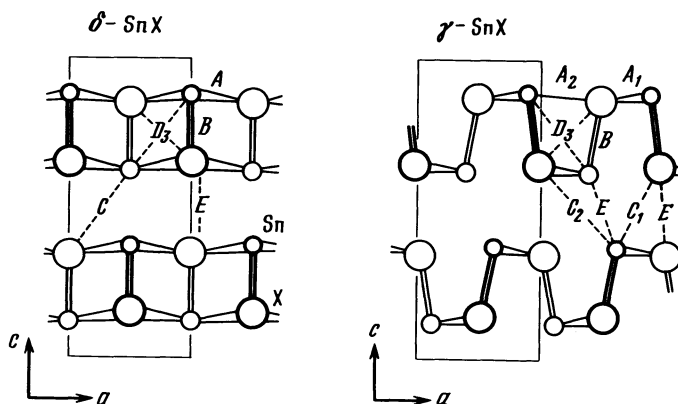


Р и с. I.14. Температурные зависимости периодов решетки SnS (а) и SnSe (б) [I16]

При температуре фазового перехода происходит изменение осевых соотношений периодов a и b от $a/b > 1$ при температурах ниже температуры фазового перехода к $a/b < 1$ при $T > T_c$. При температуре фазового перехода отношение a/b равно 1. На рис. I.15 дана проекция структур высокотемпературной и низкотемпературной модификации SnS и SnSe вдоль направления $\langle 010 \rangle$. Межатомные расстояния A_1 , A_2 и C_1 , C_2 , различающиеся по величине в структуре низкотемпературной фазы, постепенно приближаются друг к другу с ростом температуры и сравниваются при $T = T_c$. В работах [I14-I16] структура типа I13 рассматривается как промежуточная между структурами типа SnS и NaCl, а фазовый переход в моносulfиде и моноселениде олова как переход типа смещения, близкий по своему характеру к фазовым переходам второго рода.

Третий тип фазовых переходов, который наблюдается в теллуридах германия и олова, это переходы сегнетоэлектрического типа [I25] из ромбоэдрической структуры в кубическую типа NaCl. Согласно работам [92, 95, I23] переход $\alpha \rightarrow \beta$ связан с неустойчивостью ненасыщенных резонансных р-связей относительно межзонного электрон-фононного взаимодействия. Электрон-фононное взаимодействие приводит к уменьшению частоты колебаний длинноволнового поперечного оптического фонона (ТО-фонона) в центре зоны Бриллюэна и к его "замерзанию" в точке фазового перехода, что находит отражение в смещении атомов из идеальных позиций в направлении оси $\langle 111 \rangle$, сопровождающемся деформацией куба в ромбоэдр (табл. I.3).

По ряду GeTe - SnTe - PbTe наблюдается стабилизация β -модификации по мере увеличения атомного номера элемента IV группы, что проявляется в понижении температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. По-видимому, это



Р и с. I.15. Проекция структур высокотемпературной δ -модификации SnS и SnSe (структурный тип I1J) и низкотемпературной δ -модификации (структурный тип SnS) вдоль направления $\langle 010 \rangle$ [I15]

связано с увеличением ионной и металлической составляющих химической связи в этом ряду, что приводит к уменьшению протяженности области существования ромбоэдрической α -модификации при переходе от GeTe к SnTe и к полному ее исчезновению в PbTe . В теллуриде свинца, как и в теллуридах германия и олова, наблюдается уменьшение частоты колебаний TO -фонона (ω°) при понижении температуры, однако фазовый переход не реализуется вплоть до 0 K . Экстраполяцией значений ω° к нулю получены условные значения T'_c для PbTe [95, I23, I26].

Существенное влияние на температуру фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ оказывает изменение концентрации носителей заряда в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, определяемой концентрацией собственных точечных дефектов в кристаллической решетке этих соединений. Температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшается с увеличением концентрации носителей заряда как в теллуриде германия, так и в теллуриде олова (табл. I.5). В работе [I26] было показано, что значения T'_c для PbTe также зависят от концентрации носителей заряда и изменяются в широких пределах: от $T'_c \approx (-30-50) \text{ K}$ при $p \approx (1 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $T'_c \approx (-135 - 150) \text{ K}$ при более высоких концентрациях дырок - $p \approx (3,5 \div 8,0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

По данным работы [I27] фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в теллуриде германия относится к переходам первого рода. С помощью метода дифракции нейтронов проводилось исследование температурных зависимостей двух параметров порядка: величины $\Delta\alpha_R = (90 - \alpha_R^0)$, характеризующей отклонение угла ромбоэдричности от 90° , и параметра $\Delta u = (1/4 - u)$, характеризующего смещение подрешеток друг относительно друга. При температуре перехода наблюдалось скачкообразное уменьшение обоих параметров порядка, свидетельствующее о протекании фазового перехода первого рода. С помощью того же метода исследования было установлено, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$

в теллуриде олова относится ко второму роду. В работе [I28] было показано, что в твердом растворе $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при $x = 0,73$ существует трикритическая точка, в которой происходило изменение рода фазового перехода - от первого - в сплавах, богатых теллуридом германия, ко второму роду в сплавах, богатых теллуридом олова.

Данные по фазовым переходам в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, происходящим при воздействии гидростатического давления, обобщены в табл. I.7 [I29- I34]. В моносulfидах и моноселенидах германия и олова фазовые переходы не были обнаружены вплоть до давления 34 ГПа [I33].

В работе [I30] при рентгенографическом исследовании α -теллурида германия в условиях негидростатического сжатия был обнаружен фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ в при $P = 3,5$ ГПа и $T = 300$ К. Этот переход не был подтвержден в работе [I29] при исследовании GeTe с концентрацией дырок $p = 3,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в области температур 300-900 К в условиях истинно гидростатического давления до 9,3 ГПа. В работе [I29] построена P-T

Т а б л и ц а I.7

Фазовые переходы в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ под влиянием давления (при 300 К)

Соединение	Тип структурного перехода	Давление в точке перехода, ГПа	Периоды решетки фазы высокого давления, Å			Литература
			a	b	c	
$\alpha\text{-GeTe}$	$\alpha \rightarrow \gamma$	8,95	-	-	-	[I29]
			4,45	4,03	10,95	[I30]
			закалка с 570 К и 8 ГПа			
SnTe	$\text{в} \rightarrow \gamma$	1,8	4,48	4,37	11,59 при 2,0 ГПа	[I31]
	$\gamma \rightarrow \epsilon$	25,0	-	-	-	[I32]
PbS	$\text{в} \rightarrow \gamma$	2,4	4,21	3,98	11,28 при 2,5 ГПа	[2]
	$\text{в} \rightarrow \delta$	2,2	-	-	-	[I33]
	$\gamma(\delta) \rightarrow \epsilon^*$	21,5	-	-	-	[I33]
PbSe	$\text{в} \rightarrow \gamma$	4,3	4,39	4,00	11,61 при 4,3 ГПа	[2]
	$\text{в} \rightarrow \delta$	4,5	-	-	-	[I33]
	$\gamma(\delta) \rightarrow \epsilon$	16,0	-	-	-	[I33]
PbTe	$\text{в} \rightarrow \gamma$	4,5	4,51	4,20	11,91 при 7,5 ГПа	[2]
	$\text{в} \rightarrow \gamma$	6,0	-	-	-	[I33]
	$\gamma \rightarrow \epsilon$	13,0	-	-	-	[I33]
	$\gamma \rightarrow \epsilon$	16,0	3,657	-	-	[I34]
			при 18,3 ГПа			

ϵ^* - фазы высокого давления со структурой типа CsCl .

диаграмма теллурида германия, на которой обнаружена тройная точка при $P = 3,5$ ГПа и $T = 573$ К, в которой в равновесии находятся три фазы - α , β и γ' . На основе данных рентгенографического исследования аморфных пленок GeTe после воздействия давления 8 ГПа и температуры 573 К [130] сделан вывод, что γ' -фаза высокого давления изоструктурна сульфиду и селениду германия.

Из табл. I.7 следует, что общую последовательность фазовых переходов при увеличении давления можно представить следующим образом: структурный тип α -GeTe \rightarrow тип NaCl \rightarrow тип SnS (113) \rightarrow тип CsCl. Тот факт, что в α -GeTe при комнатной температуре при наложении высокого давления происходит образование фазы со структурой типа SnS, минуя стадию β -фазы, по-видимому, связан с низкой степенью ионности, характерной для этого соединения [92]. Следует отметить, что для теллурида германия можно наблюдать последовательность фазовых переходов α -GeTe \rightarrow NaCl \rightarrow SnS при увеличении давления при температурах выше тройной точки на P-T-диаграмме ($573 < T < 700$ К), так как степень ионности в GeTe возрастает с повышением температуры.

В халькогенидах свинца и теллуриде олова при увеличении давления происходят два типа фазовых переходов первого рода: из кубической структуры типа NaCl в ромбическую типа SnS или 113 [133] и при дальнейшем увеличении давления из ромбической структуры в кубическую типа CsCl. Фазовый переход $\beta \rightarrow \gamma$ объясняется исходя из концепции химической связи, развиваемой в работе [92]. Увеличение давления приводит к уменьшению межатомных расстояний в структурах халькогенидов свинца и к уменьшению величины энергии расщепления s- и p-состояний. При этом происходит рост степени sp-гибридизации и ковалентности (увеличение величины r_{sp}^{-1} - рис. I.10,а), что, согласно [92], способствует стабилизации ромбической структуры. Так как величина r_{sp}^{-1} растет в ряду соединений $PbTe \rightarrow PbSe \rightarrow PbS$, давление, которое нужно приложить для реализации фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ уменьшается при переходе от $PbTe$ к PbS (табл. I.7).

I.4. Термодинамические свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$

Основные термодинамические характеристики соединений $A^{IV}B^{VI}$ суммированы в табл. I.8 [136-155]. В работах [92,99] проводился анализ стандартных теплот образования соединений $A^{IV}B^{VI}$ на основе представлений о характере химической связи в этих соединениях. Отмечалось, что рост стандартной теплоты образования коррелирует с увеличением степени ионности соединений. Получено следующее соотношение между этими величинами [99]:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_0^0 \cdot f_i^t / a_{cp}^3 = \Delta H_0^0 \cdot f_i^t / v, \quad (I.5)$$

где f_i - степень ионности по Филлипсу [99], a_{cp} - среднее межатомное расстояние металл-халькоген в структурах соединений $A^{IV}B^{VI}$. Из линейной зависимости $(v \cdot \Delta H_{298}^0)$ от f_i , полученной в логарифмических координатах

Т а б л и ц а I.8

Термодинамические свойства соединений AlV_6VI

Соединение	Теплота образования, $-\Delta H_{\text{f298}}^\circ$, кДж/моль	Свободная энергия образования, $-\Delta G_{\text{f298}}^\circ$, кДж/моль	Энергия диссоциации (ОК) D_0 , кДж/моль	Энтальпия, S_{298}° , Дж/(моль·К)	Теплоемкость C_{p298}° , Дж/(моль·К)	Температура плавления, К	Теплота плавления, ΔH_m , кДж/моль
GeS	70,1 \pm 6,7*	70,97	718 \pm 8	66,9 / 137 J	47,8 \pm 0,2	931 \pm 5 [8 J	23,4 \pm 8 [138 J
	89,5 \pm 10 [137 J	90,8	-	65,98 \pm 0,8 [138 J	49,2 [140 J	-	22,6 [140 J
	76,1 \pm 4 [139 J	-	-	-	-	-	-
GeSe	82,4 [137 J	84,1	642 \pm 16	78,3 \pm 0,8	50,0 \pm 0,2	948 \pm 3 [2 J	22,8 \pm 0,13 [112 J
	85 \pm 10 [141 J	-	-	-	-	-	25,1 \pm 15 [142 J
GeTe	32,6 \pm 14	33,5	601 \pm 16	83,7	49,8	997 [2 J	47,3 \pm 8 [144 J
	33,5 [137 J	34,2 [137 J	-	88,9 [138 J	52,5 [143 J	-	42,3 [145 J
	48,5 \pm 8,3 [138 J	-	-	-	-	-	39,4 [146 J
SnS	110,2 \pm 4,6	108,2	683 \pm 5	77,0 \pm 0,8	49,2 \pm 0,16	1154,7 [2 J	731,6 [117 J
	107,9 \pm 2 [138 J	-	-	-	-	-	39,3 [147 J
SnSe	94,5 \pm 2 [148 J	96,2 \pm 0,4 [148 J	-	86,2 [149 J	45,5 [138 J	1153,2 [2 J	732,8 \pm 1,5 [118 J
	107,9 \pm 2	-	-	-	53,2 \pm 0,4 (375 K) [118 J	-	31,6 [138 J
SnTe	61,9 \pm 2 [138 J	-	-	101,2 \pm 4 [137 J	51,5 [138 J	1079 \pm 0,3 [2 J	45,7 \pm 1,2 [150 J
	58,7 \pm 0,3 [150 J	59,9	-	-	-	-	33,9 \pm 1,2 [151 J
	59,8 \pm 1,7 [151 J	60,7 \pm 4	-	-	-	-	32,2 \pm 2,9 [152 J

Окончание табл. I.8

1	2	3	4	5	6	7	8
PbSe	100,4 \pm 4	98,8	567 \pm 4	91,2 \pm 1,2	49,8 \pm 0,2	1113 / 2 J	36,4 \pm 3,3 / 153 J
	94,1 \pm 4 / 137 J	92,5 / 137 J	-	-	-	-	-
	99,2	97,8	521,9	102,5 \pm 2	50,2 \pm 0,2	1353,9 \pm 0,5 / 2 J	35,6 / 153 J
	100 \pm 2 / 138 J	-	-	-	-	-	30,5 \pm 2 / 152 J
PbTe	68,6 \pm 0,6	67,3	456 \pm 7	110,0 \pm 2	50,5 \pm 0,3	1197 \pm 0,5 / 2 J	46,9 / 78 J
	69,4 \pm 2 / 137 J	68,2	-	-	-	-	39,3 \pm 2,9 / 152 J
	68,5 \pm 0,2 / 154 J	68,34	-	-	-	-	47,4 \pm 1,7 / 154 J
							41,4 \pm 1,2 / 155 J

* Термодинамические константы, для которых не указан литературный источник, взяты из справочника / 136 J.

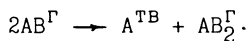
определены значения ΔH_0 и показателя степени t : $\Delta H_0 = 1,4 \cdot 10^4$ (8^3 ккал)/моль и $t = 3,0$. Отмечено, что теллурид германия, характеризующийся наименьшей степенью ионности в рассматриваемой группе соединений, имеет аномально низкое значение ($V \cdot \Delta H_{298}^0$).

В работе [92], где проведен расчет зонной структуры соединений $A^{IV}B^{VI}$ методом псевдопотенциала, показано, что теплота образования этих соединений линейно растет при увеличении значений антисимметричной компоненты псевдопотенциала, являющейся мерой степени ионности соединений.

Анализ стандартных теплот образования соединений $A^{IV}B^{VI}$ показывает, что ΔH_{298}^0 уменьшается при увеличении атомного номера аниона. При увеличении же атомного номера катиона в рядах $GeS - SnS - PbS$, $GeSe - SnSe - PbSe$ и $GeTe - SnTe - PbTe$ ΔH_{298}^0 изменяется немонотонно: стандартная теплота образования возрастает при переходе от GeS ($GeSe$) к SnS ($SnSe$), и уменьшается при переходе к PbS ($PbSe$). Такая сложная зависимость теплоты образования от атомного номера металла, по-видимому, связана с явлением вторичной периодичности.

Из табл. I.8 следует, что существует значительный разброс литературных данных по теплотам плавления теллуридов германия, олова и свинца. Экспериментальные значения теплот плавления, полученные из анализа давления пара над расплавом этих соединений [I44, I50, I54], превышают значения ΔH_m , найденные при колориметрических исследованиях. Такое расхождение данных, по-видимому, связано с отклонением от стехиометрии в $GeTe$, $SnTe$, $PbTe$.

Данные по составу и давлению насыщенного пара над твердыми халькогенидами германия, олова и свинца обобщены в монографиях [4, II]. Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара над твердыми соединениями $A^{IV}B^{VI}$ приведены в табл. I.9. Вследствие высокой энергии диссоциации, соединения $A^{IV}B^{VI}$ существуют в парах в основном в виде молекул AB . Как видно из табл. I.9, димеры A_2B_2 , обнаруженные для халькогенидов олова, свинца и селенида германия, содержатся в паре в незначительном количестве. Для теллуридов германия и олова в паре обнаружено небольшое количество молекул типа AB_2 , не образующихся в конденсированном состоянии. Присутствие в паре этих молекул свидетельствует о протекании следующей реакции:



Халькогениды германия сублимируются инконгруэнтно, о чем свидетельствует появление в остатках от сублимации металлического германия, а в паре молекул типа AB_2 и B_2 . В системе $Ge - Te$ в области составов $Ge-GeTe$ пар состоит в основном из молекул $GeTe$, в связи с чем процесс сублимации рассматривается как квазиконгруэнтный [4]. Моноселенид и теллурид олова сублимируются инконгруэнтно, но так как пар в основном состоит из молекул $SnSe$ и $SnTe$, а количество олова, выделяющееся в процессе сублимации, незначительно (например, менее 0,3 мас.% при сублимации 95 %

Т а б л и ц а 1.9

Данные о характере сублимации и составе насыщенного пара над твердыми соединениями $A^{IV}B^{VI} [4,11]$

Соединение	Характер сублимации	Интервал температур, К	Относительное содержание газообразных молекул				Частицы, обнаруженные в малых количествах
			AB	A ₂ B ₂	AB ₂	B ₂	
GeS	Инконгруэнтный	1420-1730	I	-	-	-	GeS ₂
GeSe	Инконгруэнтный	647-831	I	3,7·10 ⁻³	5,6·10 ⁻⁴	-	Se ₂ ; Ge ₂ Se ₃
GeTe	Квазиконгруэнтный	788-870	I	-	1,6·10 ⁻²	8,9·10 ⁻²	Ge _n Te _n
		873-1123	I	-	3·10 ⁻³	2·10 ⁻¹	
SnS	Инконгруэнтный	835-1005	I	4·10 ⁻²	-	1·10 ⁻²	Sn ₃ S ₃ , Sn ₄ S ₄
SnSe	Квазиконгруэнтный	937-979	I	4·10 ⁻³	-	1·10 ⁻⁴	
SnTe	Квазиконгруэнтный	981-990	I	7·10 ⁻³	3·10 ⁻³	<1·10 ⁻²	Sn ₃ Te ₃
PbS	Конгруэнтный с избытком свинца	995-1100	I	6·10 ⁻³	-	2·10 ⁻²	
PbSe	Конгруэнтный с избытком свинца	1180	I	1,25·10 ⁻³	4,9·10 ⁻⁴	5,9·10 ⁻³	Pb, Pb ₃ Se ₂
PbTe	Конгруэнтный с избытком теллура	812-1067	I	1,6·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	1·10 ⁻²	Pb, Pb ₃ Te ₂ , Pb ₂ Te ₃ , Pb ₂ Te

образца SnTe), сублимацию этих соединений также можно рассматривать как квазиконгруэнтную. Конгруэнтно сублимирующийся состав для сульфида и селенида свинца содержит избыток свинца. Это означает, что кристаллы или пленки этих соединений, полученные методом сублимации, всегда будут иметь проводимость n -типа. Конгруэнтно-сублимирующийся теллурид свинца содержит некоторый избыток теллура и обладает дырочным типом проводимости [4].

В табл. I.10 представлены данные измерения давления насыщенного пара твердых халькогенидов германия, олова и свинца. В таблице приведены также теплоты сублимации, рассчитанные с применением II и III законов термодинамики. Анализ данных таблицы I.10 показывает, что летучесть в группе сульфидов-аналогов уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Это объясняется тем, что сульфиды более легких элементов имеют кристаллическую структуру с более четко выраженными молекулярными формами [II]. Так, если сульфид свинца кристаллизуется в изотропной структуре типа NaCl , то сульфиды олова и германия имеют слоистую решетку, строение которой близко к строению черного фосфора. Сравнивая летучесть сульфидов с летучестью селенидов и теллуридов того же элемента, можно отметить, что она уменьшается при замене серы на селен и далее на теллур.

В последнее десятилетие появились многочисленные публикации, посвященные исследованию высокотемпературной теплоемкости соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с помощью различных методов: методом смешения в массивном колориметре

Т а б л и ц а I.10

Давление насыщенного пара над твердыми соединениями $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Соединение	Интервал температур, К	Коэффициенты уравнения $\lg p(\text{атм}) = -A/T + B$		$\Delta H_{298}^0 \text{субл.}, \text{кДж/моль}$		Литература
		A	B	по II закону	по III закону	
GeS	827-930	7980	7,63	164,4+8	167,8+2	[4]
GeSe	601-796	8582	8,06	170,7+6	170,3+4	[II]
				175+4	[I4I]	
GeTe	729-872	9851	7,78	197,4+3,4	203,1+0,5	[25]
SnS	890-1084	10601	7,35	228,4	221,8+1,7	[II]
	975-1143	10963	7,64	[I47]		
SnSe	789-975	10690	7,50	213,8+4	215,0+4	[II]
SnTe	820-933	11211	7,67	223,8+6	223,0+6	[II]
	800-1026	11360	7,78	228,0+4	222,3+0,8	[25]
PbS	877-1020	11570	7,60	233,5+4	233,5+1,7	[II]
PbSe	936-1016	11650	7,72	233,5+6	227,6+4	[II]
PbTe	882-972	11140	7,47	223,4+1,7	224,2+2,9	[II]
	802-1017	11294	7,58	226,4+4	225+0,5	[25]

с изотермической оболочкой [109,112,145]; с использованием высокотемпературного микрокалориметра Кальве [118,146]; методом дифференциальной сканирующей калориметрии [156] и др. Результаты исследований температурной зависимости теплоемкости представлены в табл. I.11.

Т а б л и ц а I.11

Теплоемкость соединений $A^{IV}B^{VI} C_p = a + bT + cT^{-2}$ Дж/(моль·К)

Соединение	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^{-5}$	Интервал температур, К	Литература
GeS	46,5	1,49	-2,01	220-510	[156]
	49,96	-3,6	+5,55	298-852	[109]
GeSe	50,2	0,96	-1,87	220-610	[156]
GeTe	45,9	2,22	-	220-460	[156]
SnS	(γ) 35,69	3,13	+3,76	298-875	[153]
	(δ) 40,92	1,56	-	875-1154	[153]
SnSe	(γ) 53,25	-	-	375-762	[118]
	(δ) 51,79	-	-	839-1135	[118]
SnTe	46,23	1,34	-	298-1079	[25]
PbS	44,6	1,64	-	298-900	[153]
PbSe	47,24	1,0	-	298-1300	[138]
PbTe	47,19	1,125	-	298-1197	[138]

I.5. Основные физические свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$

Значение ширины запрещенной зоны (E_g), ее температурных коэффициентов, а также некоторые другие параметры соединений $A^{IV}B^{VI}$ представлены в табл. I.12 [156-165]. Из табл. I.12 следует, что существует четкая корреляция между значениями ширины запрещенной зоны и типом кристаллической структуры этих соединений. Наиболее высокие значения E_g характерны для соединений с ромбической структурой с преобладающим ковалентным характером связи. В работе [92] отмечалось, что увеличение степени sp -гибридизации и ковалентности связи (рост r_{sp}^{-1} на рис. I.10,а) в ряду соединений с ромбической структурой SnSe-GeSe-SnS-GeS коррелирует с увеличением ширины запрещенной зоны. α -GeTe, характеризующийся наименьшей степенью ионности среди рассматриваемой группы соединений, обладает и наименьшим значением E_g . Сравнение α -GeTe с изоструктурными ему элементами V группы Периодической системы показывает, что переход от полуметаллического поведения, характерного для висмута, сурьмы и

Т а б л и ц а 1.12

Основные параметры соединений $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Свойство	GeS	GeSe	GeTe	SnS	SnSe	SnTe	PbS	PbSe	PbTe
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Характеристическая температура Дебая, Θ_D , К	360(220 К) 156 J	280(220 К) 156 J	200(220 К) 156 J 166(111 К) 157 J 100-200 К 158 J	270(80 К) 159 J	210(80 К) 159 J	140 [2] 159 J	149(20 К) 217(75 К) 227(200 К)	144(20 К) 166(75 К) 138(200 К)	127(20 К) 137(75 К) 125(200 К) 160 J
Коэффициент температурного расширения, $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	11,6	11,8	α -12,0 β -15,0	14,1	16,9	20,8	20,3	19,4	19,8
ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	4,012	5,52 \pm 0,03	6,19 \pm 0,01	5,08	6,179	6,45 \pm 0,01	7,6068 \pm 0,0004	8,15 \pm 0,07	8,16
Упругие постоянные (300 К) χ									
$C_{11} \cdot 10^{-10}$, $\text{Н}/\text{м}^2$	-	-	-	-	-	10,43 \pm 0,02	12,61 \pm 0,02	11,78 \pm 0,01	10,53 \pm 0,02
$C_{12} \cdot 10^{-10}$	-	-	-	-	-	0,178 \pm 0,03	1,62 \pm 0,03	1,39 \pm 0,02	0,70 \pm 0,02
$C_{44} \cdot 10^{-10}$	-	-	-	-	-	1,133 \pm 0,001	1,71 \pm 0,02	1,55 \pm 0,01	1,322 \pm 0,001
Диэлектрическая постоянная ϵ									
ϵ_c	-	-	40	-	-	1770	175	250	400
ϵ_m	-	-	37,5	19,5	-	45	17	24	33
Ширина запрещенной зоны, E_g , эВ (300 К) χ	1,8	1,16	0,1	1,08	0,9	0,18	0,41	0,29	0,32

Окончание табл. I.12

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температурный коэффициент, E_g , $dE_g/dT \cdot 10^4$, эВ/К [2]	-4,8	-	-3,4	-4,8	-	-4,0	+4,0 [163]	+4,4 [163]	+4,3 [163]
Тип проводимости	p	p	p	p	p	p	p, n	p, n	p, n
Собственная концентрация носителей при 300 К, n_i , см ⁻³	-	10^{12} [34]	10^{15} [34]	10^{13} [34]	10^{14} [34]	$7,4 \cdot 10^{16}$ [164]	$2 \cdot 10^{15}$ [165]	$3,0 \cdot 10^{16}$ [165]	$1,5 \cdot 10^{16}$ [165]
Наблюдаемая концентрация носителей тока, n, p, см ⁻³	-	$1,5 \cdot 10^{17}$ - $8,0 \cdot 10^{17}$ [2]	$3,3 \cdot 10^{20}$ - $1,8 \cdot 10^{21}$ [2]	$1,0 \cdot 10^{18}$ - $3,0 \cdot 10^{18}$ [2]	$1,3 \cdot 10^{17}$ - $2,0 \cdot 10^{18}$ [45]	$2,0 \cdot 10^{20}$ - $1,5 \cdot 10^{21}$ [2]	n = $2,4 \cdot 10^{19}$ [60] p = $1 \cdot 10^{19}$ [61]	n = $2,3 \cdot 10^{19}$ [68] p = $2 \cdot 10^{19}$ [68]	n = $3 \cdot 10^{19}$ [82] p = $2 \cdot 10^{20}$ [82]

α -мышьяка, к полупроводниковому в теллуриде германия связан с появлением ионной составляющей связи вследствие неэквивалентности атомов, образующих соединение [96]. Как видно из табл. I.12, соединения с кубической структурой типа NaCl по величине ширины запрещенной зоны занимают промежуточное положение между соединениями с ромбической и ромбоэдрической структурами.

Хотя ромбическая и ромбоэдрическая решетки рассматриваются как производные от кубической структуры и могут быть получены ее незначительной деформацией, между физическими свойствами соединений с кубической структурой, с одной стороны, и соединениями с искаженной структурой, с другой, существует заметное различие. В соответствии с кристаллической структурой сульфидов и селенидов германия и олова, которая является слоистой с плоскостями спайности, перпендикулярными к оси c , наблюдалась резкая анизотропия свойств в зависимости от направления измерения. Так, электропроводность SnS при комнатной температуре в направлении оси c была в шесть раз меньше, чем в направлении, перпендикулярном к оси c [38]. Для холловской подвижности наблюдались следующие соотношения: $\mu_b/\mu_c = 5,5$ и $\mu_b/\mu_a = 1,15$, где μ_c, μ_a, μ_b - подвижности в направлении оси c , a и b соответственно. Эффективная масса носителей заряда в плоскости, перпендикулярной оси c , в основном изотропна и имеет значения: $m_a^* \approx m_b^* \approx 0,20 m_0$. Эффективная масса в направлении, параллельном оси c , гораздо больше и оценивается как $m_c^* \approx 1,0 m_0$. Из этих данных сделан вывод, что основной причиной анизотропии подвижности носителей заряда является анизотропия эффективных масс [38].

Для селенида олова, так же, как и для сульфида олова, характерна анизотропия электрофизических свойств. Удельное электросопротивление в направлении оси c примерно в 5 раз выше, чем в перпендикулярном направлении, а холловская подвижность носителей заряда примерно в 4 раза меньше в этом направлении, чем в перпендикулярном [166].

Анизотропия физических свойств характерна и для соединений с ромбоэдрической структурой. Исследование электросопротивления, эффекта Холла и коэффициента термоЭДС монокристаллов αGeTe , измеренных в направлении тригональной оси и в перпендикулярном к ней направлении показало, что для кристалла характерна заметная анизотропия электрофизических свойств [167]. Так, электросопротивление при 4,2 К в направлении оси $\langle III \rangle$ было в два раза больше, чем в перпендикулярном к ней направлении.

Данные об электрофизических свойствах соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ обобщены в монографиях [2, 34, 168, 169] и обзорах [91, 163].

В табл. I.12 представлены температуры Дебая, являющиеся важной характеристикой силы межатомного взаимодействия в твердом теле. Наибольшее значение температуры Дебая характерны для соединений с ромбической структурой, причем θ_D уменьшается при увеличении атомного номера халькогена при переходе от GeS к GeSe (от SnS к SnSe), а также при увеличении атомного номера металла ($\text{GeS} \rightarrow \text{SnS}$) или ($\text{GeSe} \rightarrow \text{SnSe}$).

Для теллурида германия отмечалась существенная зависимость температуры Дебая как от температуры, так и от концентрации нестехиометрических вакансий германия [158]. В работе [158], где проведен анализ имеющихся в литературе данных по температуре Дебая теллурида германия, показано, что высокотемпературные ($T > 40$ К) значения θ_D^C , определенные из измерений теплоемкости, не зависят от концентрации вакансий германия и составляют порядка 200 К. Низкотемпературные же значения θ_D^C и θ_D^P (полученные в работе [158] из измерений электросопротивления в интервале температур 4,2-300 К) существенно зависят от концентрации вакансий германия: величина θ_D^P уменьшалась от 170 до 100 К при увеличении концентрации вакансий от $3 \cdot 10^{20}$ до $1,1 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Зависимость θ_D от степени отклонения от стехиометрии в области низких температур объяснена в работе [158] вкладом в фононный спектр кристаллов α -GeTe низкочастотной колебательной моды, которая связана с присутствием большого числа вакансий германия, приводящих к ослаблению силовых постоянных кристаллов. При высоких температурах низкочастотная резонансная мода практически не оказывает влияния на поведение термодинамических характеристик вещества и θ_D не зависит от концентрации нестехиометрических дефектов.

Температура Дебая связана с температурой плавления и коэффициентом теплового расширения уравнениями Линдемманна и Сироты [170] соответственно:

$$\theta_D^L = K_L (T_{пл}/AV^{2/3})^{1/2}, \quad (1.6)$$

где K_L - константа Линдемманна, $T_{пл}$ - температура плавления, A - средний атомный вес, V - атомный объем,

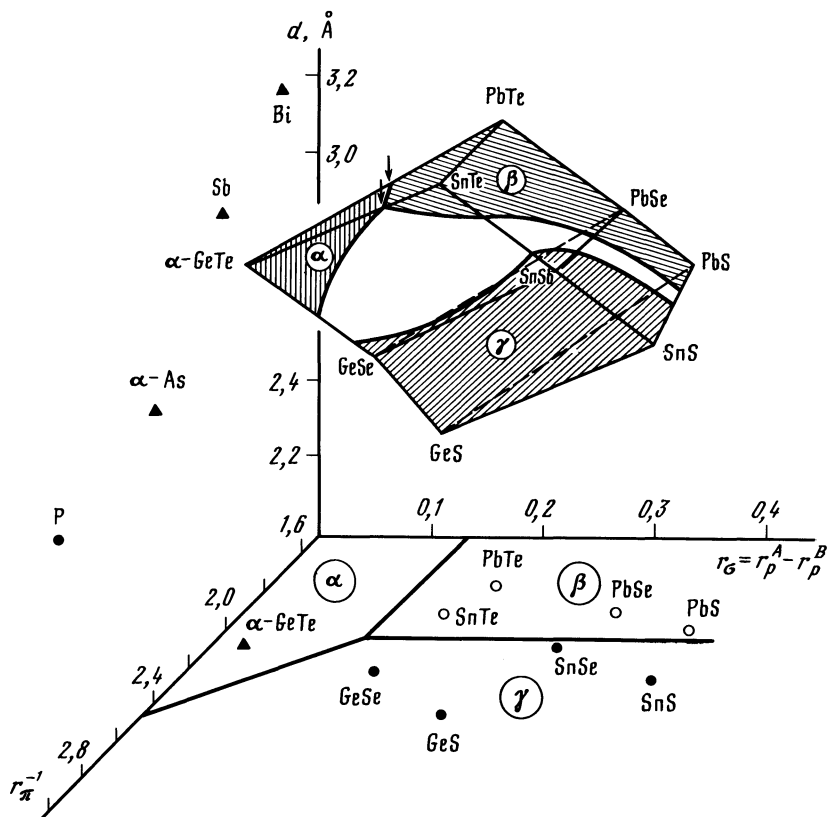
$$\theta_D^A = A/(AV^{2/3}\alpha)^{1/2}, \quad (1.7)$$

где A - константа Сироты, α - линейный коэффициент теплового расширения. В работе [171] было показано, что константа Линдемманна (а следовательно и величина A в уравнении 1.7) не является универсальной постоянной для всех веществ и сильно зависит от характера химической связи в различных группах полупроводниковых соединений. Анализ применимости уравнений Линдемманна и Сироты к группе соединений $A^{IV}B^{VI}$, проведенный в работе [172], показал, что различие в характере химической связи в соединениях, принадлежащих к описанным выше структурным типам, определяет различие в значениях K_L и A для каждой из трех групп соединений. Так, константа Линдемманна для соединений с кубической структурой типа $NaCl$ равна $K_L \approx 123$, а для соединений с искаженной структурой - $K_L = 198$. Уравнение Сироты хорошо выполняется для соединений $A^{IV}B^{VI}$ в пределах каждой структурной группы с величинами константы A , равными 19,07; 20,65 и 17,83 для соединений с кубической, ромбической и ромбоэдрической решетками соответственно. На основе уравнения Сироты с использованием значения $A = 20,65$ была оценена температура Дебая χ -теллурида германия, которая оказалась равной $\theta_D^A = 210$ К. Полученное зна-

чение хорошо укладывается в общую закономерность изменения температуры Дебая с атомным номером халькогена в ряду изоструктурных соединений - $\text{GeS} - \text{GeSe} - \gamma\text{-GeTe}$.

1.6. Особенности образования твердых растворов на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Из приведенного выше анализа физико-химических особенностей соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ можно сделать вывод, что пределы растворимости этих соединений друг в друге определяются различием кристаллического строения и характера химической связи в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$; полиморфизмом компонентов; отклонением от стехиометрии, а также влиянием размерного фактора - различия в межатомных расстояниях металл - халькоген в структурах соединений. На рис. 1.16 представлена обобщенная диаграмма пределов взаимной растворимости соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и границ устойчивости структурных типов NaCl , SnS и $\alpha\text{-As}$ (при нормальном давлении) в системах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ -



Р и с. 1.16. Обобщенная диаграмма пределов взаимной растворимости соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ в зависимости от характера химической связи в концепции Литтлвуда [92] (рис. 1.10, а) и межатомных расстояний (d_{CP}) в структурах этих соединений

$A^{IV}_{B^{VI}}$ [174]. Диаграмма построена на основе данных [2] для соединений $A^{IV}_{B^{VI}}$, близких к стехиометрии, а для теллурида германия - для его α -модификации. По осям координат отложены комбинации орбитальных радиусов - r_σ и r_{π}^{-1} , рост которых коррелируется с увеличением степени ионности и ковалентности соответственно [92], а также межатомные расстояния металл - халькоген. Для искаженных структур рассчитывались усредненные межатомные расстояния, характерные для гипотетической ячейки типа NaCl равного объема с ромбической или ромбоэдрической элементарной ячейкой - $d_{ср} = \sqrt[3]{V_{э.я}/2}$, где $V_{э.я}$ - объем ромбической или ромбоэдрической ячейки. Сплошными линиями на рис. 1.16 показаны системы, в которых существует непрерывный ряд твердых растворов. Неограниченная растворимость (при температурах, близких к солидусу) наблюдается, как правило, в системах, образованных изоструктурными соединениями, которые близки по характеру химической связи. В пределах одной структурной группы устойчивость твердых растворов падает по мере увеличения различия в межатомных расстояниях, что видно на примере систем PbSe - PbS, PbTe - PbS и PbTe-PbS. По мере увеличения размерного фактора $\Delta d/d$ в указанных системах наблюдается рост критической температуры на бинальной кривой при переходе от системы PbSe-PbS к системе PbTe-PbS.

В системах, образованных соединениями со структурой типа NaCl и SnS, наблюдается ограниченная растворимость компонентов друг в друге. В этих системах наблюдаются несимметричные области твердых растворов: протяженность областей α -твердых растворов с кубической структурой типа NaCl, как правило, больше, чем протяженность γ -твердых растворов с ромбической структурой типа SnS. Этот вывод согласуется с кристаллохимической теорией изоморфной смесимости [173], согласно которой более широкие области твердых растворов ожидаются на основе более ионных соединений, чем на основе более ковалентных. В рассматриваемых системах халькогениды свинца характеризуются большей степенью ионности связи по сравнению с сульфидами и селенидами германия и олова и на их основе наблюдаются более широкие области твердых растворов. Кристаллохимический анализ γ -твердых растворов показал, что степень искажения ромбической решетки уменьшается при увеличении растворимости халькогенидов свинца и теллурида олова в сульфидах и селенидах германия и олова. Эту тенденцию к уменьшению степени искажения ромбической решетки можно объяснить в концепции химической связи, развиваемой в работе [92], уменьшением степени sp -гибридизации в связи с увеличением межатомных расстояний при растворении соединений $A^{IV}_{B^{VI}}$ с кубической структурой в соединениях с ромбической структурой.

В системах, образованных теллуридом германия с теллуридами олова и свинца, селенидом свинца, существует непрерывный переход из ромбоэдрической структуры в кубическую типа NaCl ($\alpha \rightarrow \beta$) [175-177]. Этот переход наблюдался при увеличении содержания SnTe, PbTe, PbSe в сплавах твердых растворов, закаленных из области существования высокотемператур-

ной β -фазы, где существует непрерывный ряд твердых растворов. Так как β -GeTe не закаливается, при закалке из области существования β -фазы образуется ромбоэдрическая α -модификация, устойчивость которой, а также степень ее ромбоэдрического искажения уменьшается по мере увеличения содержания соединений $A^{IV}_{B^{VI}}$ с кубической структурой. При содержании 68, 60 и 70 мол.% SnTe, PbTe и PbSe соответственно угол ромбоэдричности становится равным 90° и происходит превращение $\alpha \rightarrow \beta$ (на рис. I.16 показано стрелками). Стабилизации β -фазы при увеличении содержания халькогенидов свинца и теллурида олова в рассмотренных системах способствует рост ионной составляющей связи, которая увеличивается в ряду $GeTe \rightarrow SnTe \rightarrow PbTe \rightarrow PbSe$, а также увеличение "среднего" размера катиона при замещении атомов германия атомами свинца (или олова) большего размера.

Как показано в разделе I.1, все соединения $A^{IV}_{B^{VI}}$ характеризуются отклонением от стехиометрии и наличием двусторонних (халькогениды свинца) или односторонних (халькогениды германия и олова) областей гомогенности. В связи с этим системы на основе этих соединений следует считать неквазибинарными. Однако, в связи с незначительной степенью отклонения от стехиометрии в большинстве соединений, отклонения от квазибинарности в системах на их основе не удастся зафиксировать с помощью методов физико-химического анализа и в пределах чувствительности этих методов указанные системы можно рассматривать как квазибинарные. Исключение составляют теллуриды германия и олова, для которых смещение максимума на кривой ликвидуса достаточно велико (50,6 и 50,4 ат.% Te соответственно [19,47]). В связи с этим в теллуридах германия и олова стехиометрического состава всегда содержатся включения второй фазы - германия и олова, которые фиксируются при металлографическом исследовании [23, 48]. Обобщенные в данной монографии диаграммы состояния систем на основе теллуридов германия и олова были построены авторами в следующих трех вариантах: 1) без анализа влияния отклонения от стехиометрии на характер фазовых равновесий (что дает весьма приблизительную их трактовку), 2) с учетом отклонения от стехиометрии, 3) с использованием в качестве компонентов соединений, отвечающих по составу максимуму на кривой ликвидуса, что позволяет избежать протекания реакций, приводящих к выделению германия или олова.

Литература

1. Хансен М.К., Андерко К. Структура двойных сплавов. В 2 т. М.: Металлургия. 1962. Т. I. 560 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}_{B^{VI}}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
3. Brebrick R.F. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49, N 6. P. 2584-2592.
4. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-Диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
5. Один И.Н., Иванов В.А. // IV Всесоюз. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников": Тез. докл. М., 1989. С. 127-128.

6. Ploog K., Stetter W., Nowitzki A., Schönherr E. // Mater. Res. Bull. 1976. Vol. 11, N 1. P. 1147-1153.
7. Exsteen G., Drowart J., Van der Auwera-Mohieu // J.Phys. Chem. 1967. Vol. 71, N 12. P. 4130-4131.
8. Viane W., Moh G. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1970. N 6. P. 283-285.
9. Dittmar G., Schäfer H. // Acta Crystallogr. 1976. Vol. B 32, N 4. P. 1188-1192.
10. Rubenstein M., Roland G. // Acta Crystallogr. 1971. Vol. B 27, N 2. P. 505-506.
11. Новоселова А.В., Пашкина А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978. 112 с.
12. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Вестн. МГУ. Сер.2, Химия. 1968. № 3. С. 96-98.
13. Ipsen H., Gambino M., Schuster W. // Monatsh. Chem. 1982. Vol. 113, N 4. P. 389-398.
14. Novoselova A.V., Zlomanov V.P., Karbanov S.G. et al. // Prog. Solid State Chem. 1972. Vol. 7. P. 85-116.
15. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькоген-идных системах. М.: Наука, 1984. 176 с.
16. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Сичка М.Ю. // Кристаллография. 1979. Т. 24, № 1. С. 83-89.
17. Карбанов С.Г., Караханова М.И., Пашинкин А.С. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 11. С. 1914-1917.
18. Klemm W., Frischmuth G. // Z. Anorg. und allg. Chem. 1934. Bd. 218, N 3. S. 249-251.
19. McHugh J.P., Tiller W.A. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1960. Vol. 218, N 1. P. 187-188.
20. Brebrick R.F. // J.Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27, N 9. P. 1495-1503.
21. Глазов В.М., Нагиев В.Н., Черняев В.И. Теллурид германия и принципы его легирования. М.: ЦНИИ "Электроника", 1971. 40 с.
22. Коржув М.А., Петров Л.А., Теплов О.А., Деменский Г.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 1. С. 36-38.
23. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Жданова В.В. // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10, № 5. С. 1200-1205.
24. Абрикосов Н.Х., Коржув М.А., Шелимова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 10. С. 1757-1762.
25. Northrop D.A. // J.Phys. Chem. 1971. Vol. 75, N 1. P. 118-132.
26. Корень Н.Н., Левченко В.И., Дикарева В.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 4. С. 578-580.
27. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51, № 4. С. 821-825.
28. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58, № 2. С. 333-339.
29. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 12. С. 2160-2164.
30. Schubert K., Fricke H. // Z. Metallk. 1953. Bd. 44, N 9. S. 781-782.
31. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 7. С. 1171-1174.
32. Гогишвили О.Ш., Кононыхин В.С., Лавриненко и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 11. С. 1974-1980.
33. Legendre B., Souleau Ch. // C.R. Acad. Sci. Paris. 1977. Vol. 284. N 7. P. 315-318.
34. Коржув М.А. Теллурид германия и его физические свойства. М.: Наука, 1986. 103 с.

35. Кочелап В.А., Соколов В.Н., Венгалис Б.Ю. // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31, № 8. С. 1240-1247.
36. Moore A.G., Maghrabi C., Parker J.M. // J.Mater. Sci. 1978. Vol. 13, N 5. P. 1127-1130.
37. Tsunetomo K., Sugishima T., Imura T. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. Vol. 95-96. Pt. 1. P. 509-516.
38. Albers W., Schol K. // Philips Res. Repts. 1961. Vol. 16, N 4. P. 329-342.
39. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, № 6. С. 991-996.
40. Бартенев Г.Н., Цыганов А.Д., Дембовский С.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 8. С. 1442-1443.
41. Lichanot A., Gromb S. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. Vol. 32, N 8. P. 1947-1957.
42. Rau H. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27, N 4. P. 761-769.
43. Mitchell R.S., Fujiki Y., Ishizawa Y. // J. Cryst. Growth. 1982. Vol. 57, N 2. P. 273-279.
44. Dumon A., Lichanot A., Gromb S. // J.Phys. Chem. Solids. 1977. Vol. 38, N 3. P. 279-288.
45. Maier H., Daniel D.R. // J.Electron. Mater. 1977. Vol. 6, N 6. P. 693-704.
46. Minagava T. // J.Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 80, N 6. P. 2317-2318.
47. Brebrick R.F. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. Vol. 24, N 1. P. 27-36.
48. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х. // Журн. неорган.химии. 1964. Т. 9, № 8. С. 1879-1882.
49. Houston B.B., Allgaier R.S., Babiskin R.S. et al. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1964. Vol. 9, N 1/2. P. 60.
50. Brebrick R.F. // J.Phys. Chem. Solids. 1971. Vol. 32, N 3. P. 551-562.
51. Таиров С.М., Ормонт Б.Ф., Шостак Н.О. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 9. С. 1584-1587.
52. Hewes C.R., Adler M.S., Senturia S.D. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44, N 3 (2). P. 1327-1332.
53. Lin J., Ngai T.L., Chang Y.A. // Metallurg. Trans. 1986. Vol. 17A, N 7. P.1241-1245.
54. Blachnik R., Gather B. // Z. Metallk. 1983. Bd. 74, N 3. S. 172-176.
55. Kurosawa S., Nakamura Y., Shimoji M. // J. Less-Common Metals. 1980. Vol. 70, N 1. P. 119-121.
56. Шишкин А.В. Термодинамические свойства и особенности структуры расплавов в системах $A^I\text{Te}(A^{IV}\text{-Ge, Sn, Pb})$: Автореф. дис. ... канд. хим.наук. Зеленоград, МИЭТ, 1989. 23 с.
57. Hsieh K.C., Wei M.S., Chang Y.A. // Z. Metallk. 1987. Bd. 74, N 5. S. 330-337.
58. Kattner U., Lukas H.L., Petzow G. // J. Less-Common Metals. 1985. Vol. 114, n 1. P. 129-144.
59. Bloem J., Kröger F.A. // Z. phys. Chem. (Frankfurt). 1956. Bd. 7, N 1. S. 1-14.
60. Strauss A.J. // Trans. AIME. 1967. Vol. 239, N 6. P. 794-798.
61. Strauss A.J., Harman T.C. // J. Electron. Mater. 1973. Vol. 2, N 1. P. 71-85.
62. Heinrich H. // Lect. Notes Phys. 1980. Vol. 133. P. 407-426.
63. Novoselova A.V., Zlomanov V.P. // Curr. Top. Mater. Sci. 1981. Vol. 7, N 2. P. 643-710.
64. Brebrick R.F., Gubner E. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36, N 5. P. 1283-1289.
65. Goldberg A.E., Mitchell G.R. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22, N 2. P. 220-226.
66. Измайлов Н.В., Ильин Ю.Л., Мошников В.Н. и др. // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 3. С. 515-516.

67. Brebrick R.F., Gubner E. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36, N 1. P. 170-172.
68. Chou N., Komarek K., Miller E. // Trans. AIME. 1969. Vol. 245, N 7. P. 1553-1560.
69. Calawa A.R., Harman T.C., Finn M. et al. // Trans AIME. 1968. Vol. 242, N 3. P. 374-383.
70. Зайчук Т.В., Хари́ф Я.Л., Ковтуненко П.В. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1986. Т. 22, № 4. С. 581-583.
71. Хари́ф Я.Л., Зайчук Т.В., Ковтуненко П.В. Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1986. Т. 22, № 11. С. 1909-1911.
72. Хари́ф Я.Л., Аветисов И.Х., Зайчук Т.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1989. Т. 25. № 4. С. 567-570.
73. Хари́ф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А. и др. // Журн. физ.химии. 1982. Т. 56, № 9. С. 2180-2185.
74. Brebrick R.F., Allgaier R.S. // J.Chem. Phys. 1960. Vol. 32, N 6. P. 1826-1831.
75. Дедегнаев Т.Т., Мокроусов Н.Е., Мошников В.А. и др. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 6. С. 1556-1557.
76. Moniri N., Petot C. // Thermochim. Acta. 1984. Vol. 77, N 1. P. 151-166.
77. Хари́ф Я.Л., Аветисов И.Х. // Журн. физ.химии. 1984. Т. 58, № 9. С. 2372-2376.
78. Clavaguera-Mora M.T., Clavaguera N., Onrubia J., Cohen-Adad R. // J. Less-Common Metals. 1986. Vol. 119, N 2. P. 277-289.
79. Blachnik R., Gather B. // J.Less-Common Metals. 1983. Vol. 92, N 2. P. 207-213.
80. Глазов В.М., Павлова Л.М., Шишкин А.В. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, № 9. С. 2388-2393.
81. Harman T.C. // Physics of IV-VI compounds and alloys / Ed. S. Rabii L.; N.Y.: Gordon and Breach. 1974. P. 141-152.
82. Schenk M., Berger H., Klimanov A. et al. // Cryst. Res. Technol. 1988. Vol. 23, N 1. P. 77-84.
83. Хари́ф Я.Л., Аветисов И.Х., Ковтуненко П.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 8. С. 1271-1274.
84. Lucovsky G., Martin R.M., Burstein E. // Physics of IV-VI compounds and alloys / Ed.S.Rabii. L.; N.Y.: Gordon and Breach. 1974. P. 93-102.
85. Zachariasen W.H. // Phys. Rev. 1932. Vol. 40. N 6. P. 917-922.
86. Dutta S.N., Jeffrey G.A. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 9. P. 1363-1366.
87. Schubert K., Fricke H. // Z. Naturforsch. 1951. Bd. 6a, N 12. S. 781-782.
88. Schubert K., Fricke H. // Z. Metall. 1953. Bd. 44, N 9. S. 457-461.
89. Hofmann W. // Z. Kristallogr. 1935. Bd. 92, N 3/4. S. 161-173.
90. Okasaki A. // J. Phys. Soc. Jap. 1958. Vol. 13, N 9. P. 1151-1155.
91. Dalven R. // Solid State Phys. N.Y.: Academic Press. 1973. Vol. 28. P. 179-224.
92. Littlewood P.B. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1980. Vol. 13, N 26. P. 4855-4873.
93. Littlewood P.B. // Lect. Notes Phys. 1982. Vol. 152. P. 238-246.
94. Polatoglau H.M. // Phys. Rev. B. Condens Mater. 1986. Vol. 33, N 8. P. 5865-5867.
95. Kawamura H. // Lect. Notes Phys. 1980. Vol. 133. P. 470-494.
96. Cohen M.H., Falicov L.M., Colin S. // IBM J.Res. and Develop. 1964. Vol. 8, N 3. P. 215-227.
97. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Кристаллография. 1967. Т. 12, № 1. С. 37-41.

98. Goldak J., Barret C.S., Innes D. et al. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44, N. 9. P. 3323-3325.
99. Schiferl D. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10, N 8. P. 3316-3329.
100. Bienenstock A. // J. Non-Cryst. Solids. 1973. Vol. 11, N 5. P. 447-458.
101. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. В 2 т. М.: Мир, 1983. Т. 1. 382 с.; Т. 2. 332 с.
102. Ерофеев Р.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14, № 8. С. 1422-1425.
103. Дубровина А.Н., Василевский М.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 4. С. 581-585.
104. Кочелап В.А., Соколов В.Н. // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19, № 2. С. 186-195.
105. Венгалис Б.Ю. // ФТТ. 1978. Т. 20, № 12. С. 3621-3626.
106. Водопьянов Л.К., Голубев Л.В., Кенгерминский Л.Ю. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24, № 5. С. 1562-1563.
107. Блецкан Д.И., Полажинец Н.В., Кабаций В.Н. и др. // Всесоюз. конф. по росту кристаллов: Тез. докл. М.: Наука, 1988. С. 154.
108. Wiedermeier H., Siemers P.A. // Z. anorg. und allg. Chem. 1977. Bd. 431, N 4. S. 299-304.
109. Меджидов Р.А. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 25. № 4. С. 817-819.
110. Wiedermeier H., Siemers P.A. // Z. anorg. und allg. Chem. 1975. Bd. 411, N 1. S. 90-96.
111. Новожилов А.Ф., Зломанов В.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 3. С. 532-533.
112. Расулов С.М., Меджидов Р.А. 1976. Деп. в ВИНТИ. IO.05.76, № I9II-76.
113. Абрикосов Н.Х., Коржуев М.А., Петров Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 3. С. 370-373.
114. Wiedermeier H., Csillag F.J. // Z. Kristallogr. 1979. Bd. 149, N 1/2. S. 17-29.
115. Von Schnering H.G., Wiedemeier H. // Z. Kristallogr. 1981. Vol. 156, N 1/2. P. 143-150.
116. Chattopadhyay T., Pannetier J., von Schnering H.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1986. Vol. 47, N 9. P. 879-885.
117. Orr R.L., Christensen A.U. // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62, N 1. P. 124-125.
118. Baldé L., Legendre B., Souleau C. et al. // J. Less-Common Metals. 1981. Vol. 80, N. 1. P. 45-50.
119. Абрикосов Н.Х., Коржуев М.А., Шелимова Л.Е. // Свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1977. С. 72-77.
120. Kobayashi K.L.I., Kato Y., Komatsubara K.F. // Progr. Cryst. Growth Charact. 1978. Vol. 1, N 2. P. 117-149.
121. Muldrew L. // Physics of IV-VI compounds and alloys / Ed. S. Rabii. L.; N.Y.: Gordon and Breach. 1974. P. 193-198.
122. Fukunada T., Sugai S., Kinoshita I. et al. // Solid State Commun. 1981. Vol. 38. N 11. P. 1049-1052.
123. Bauer G., Jantsch W., Bangert E. // Festkörperprobleme (Adv. Solid State Phys.). 1983. Vol. 23. P. 27-48.
124. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Авилов Е.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 12. С. 2507-2512.
125. Pawley G.S. // J. Physique. 1968. Vol. 29. Suppl. N 11/12. P. C4-145-150.
126. Jantsch W. // Lect. Notes Phys. 1982. Vol. 152. P. 226-237.

127. Chattopadhyay T., Boucherie J.X., von Sognering H.G. // Z. Kristallogr. 1986. Bd. 174, N 1/4. S. 31-34.
128. Clark R. // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 18, N 9. P. 4920-4926.
129. Khvostantsev L.G., Sidorov V.A., Shelimova L.E. et al. // Phys. Status Soligi. (a). 1982. Vol. 74, N 1. P. 185-192.
130. Shimada M., Dachill F. // Inorg Chem. 1976. Vol 15, N 7. P. 1729-1730.
131. Kafalas J.A., Mariano A.N. // Science. 1964. Vol. 143, N 3609. P. 952-954.
132. Murata K., Onodera A., Fujii Y. et al. // Intern Symp. on Solid State Phys. under Pressure, Recent Adv. with Anvil Devices: Abstracts. Isu-Nagaoka, Japan, Jan. 18-21. 1984. P. 80.
133. Chattopadhyay T., Werner A., von Schnering H.G. et al. // Rev. Phys. Appl. 1984. Vol. 19, N). P. 807-813.
134. Fujii Y., Kitamura K., Onodera A. et al. // Solid State Communs. 1984. Vol. 49, N 2. P. 135-139.
135. Кабалкина С.С., Верещагин Л.Ф., Серебряная Н.Р. // ЖЭТФ. 1966. Т. 51, № 5. С. 1358-1362.
136. Термические константы веществ. Справочник/ Под ред. В.П.Глушко. М.: ВИНТИ. 1970. Вып. 4. 510 с.
137. Hirayama C. // J. Chem. and Eng. Data. 1964. Vol. 9, N 1. P. 65-68.
138. Mills K.C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. L.: Butterworths. 1974. 845 p.
139. Adams G.P., Margrave J.L., Wilson P.W. // J.Chem. Thermodyn. 1970. Vol. 2, N 4. P. 591-596.
140. Бергман Г.А., Шмук Е.И. // Изв. АН СССР. Metallургия и горное дело. 1964. № 3. С. 91-99.
141. Ferro D., Piacente V., Bardi G. // High Temp. Sci. 1986. Vol. 21, N 2. P. 69-84.
142. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4, № II. С. 1874-1877.
143. Жданов В.М. // Журн. физ.химии. 1971. Т. 45, № 9. С. 2387-2388.
144. Brebrick R.F. // J.Chem. Phys. 1964. Vol. 41. N 4. P. 1140-1146.
145. Меджидов Р.А., Расулов С.М. // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14, № 3. С. 654-656.
146. Castanet R., Bergman C. // J. Less-Common Metals. 1979. Vol. 69, N 2. P. 119-124.
147. Davey T.R.A., Joffre J.E. // Inst. Mining Met. Trans. Sect. C. 1973. Vol. 82, N 802. P. C145-150.
148. Мелех Б.Т., Степанова Н.Б., Фомина Т.А. и др. // Журн. физ.химии. 1971. Т. 45, № 8. С. 2018-2020.
149. Colin R., Drowart J. // Trans. Faraday Soc. 1964. Vol. 60, N 496. P. 673-683.
150. Huang Yu., Brebrick R.F. // J.Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135. N 6. P. 1547-1559.
151. Shamsuddin, Misra S. // J.thermal Analysis. 1975. Vol. 7, N 2. P. 309-316.
152. Петухов А.П., Корнев Б.Ф., Головченко В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 358-359.
153. Kubachewski O., Evans E.L., Alcock C.B. Metallurgical thermochemistry. Oxford, London: Pergamon Press. 1967. 495 p.
154. Huang Yu., Brebrick R.F. // J.Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135, N 2. P. 486-496.
155. Shamsuddin // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12, N 1. P. 7-12.
156. Wiedemeier H., Siemens P., Gaur U. et al. // Thermochim. acta. 1978. Vol 27, N 1/3. P. 223-231.
157. Finegold L. // Phys. Rev. Lett. 1964. Vol. 13, N 7. P. 233-234.
158. Коржуев М.А., Петрова Л.И. // ФТП. 1981. Т. 15, № 3. С. 512-517.

- I59. Гультяев П.В., Петров А.В. // ФТТ. 1959. Т. I, № 3. С. 368-372.
- I60. Parkinson D.H., Quarrington J.E. // Proc. Phys. Soc. London. 1954. Vol. A67. P. 569-579.
- I61. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 290 с.
- I62. Walker N.J., Saunders G.A., Schäl N. // J.Phys. Chem. Solids. 1987. Vol. 48, N 1. P. 91-96.
- I63. Ravindra N.M., Srivastava V.K. // Phys. Status solidi (a). 1980. Vol. 58, N 1. P. 311-316.
- I64. Brebrick R.F. // J.Electron. Mater. 1977. Vol. 6, N 6. P. 659-692.
- I65. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах / Под. ред. К.Хогарта. М.: Мир, 1968. 350 с.
- I66. Asanabe S. // J.Phys. Soc. Jap. 1959. Vol. 14, N 3. P. 281-286.
- I67. Коржув М.А., Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х. // ФТП. 1977. Т. II, № 2. С. 296-300.
- I68. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / Под ред. А.В.Новоселовой, В.Б.Лазарева. М.: Наука, 1979. 340 с.
- I69. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
- I70. Сирота Н.Н., Чижевская С.Н. // Физика и физико-химический анализ. № 30. Вып. I. М.: Изд. Моск. ин-та ЦВЕТМЕТ и золота. 1957. С. 175-190.
- I71. Deus P., Schneider H.A., Volland U. // Cryst. Res. Technol. 1981. Vol. 16, N 8. P. 941-948.
- I72. Шелимова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 10. С. 1597-1601.
- I73. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
- I74. Шелимова Л.Е. // Свойства легированных полупроводниковых материалов / Под. ред. В.С.Земскова. М.: Наука, 1990. С. 66-74.
- I75. Bierly J.N., Muldower L., Beckman O. // Acta met. 1963. Vol. 11, N 5. P. 447-454.
- I76. Woolley J.C., Nicolich P. // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112, N 1. P. 82-84.
- I77. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 10. С. 1664-1669.

Г л а в а 2

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ SiB^{VI}

Система $\text{SiS} - \text{CuS}$

В системе $\text{SiS} - \text{CuS}$ образуется соединение $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$, кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 16,2169 \text{ \AA}$, $b = 9,5976 \text{ \AA}$, $c = 6,3174 \text{ \AA}$, $\beta = 92,385^\circ$, рентгенографической плотностью $4,1 \text{ г/см}^3$ и пикнометрической - $4,3 \text{ г/см}^3$ [1]. В целом структура $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$ может быть рассмотрена как сверхструктура к структурному типу вюртцита. Соединение $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$ получено взаимодействием элементарных веществ в вакууме при 1153 K .

Система SiS - Zr

В системе SiS - Zr образуется соединение $ZrSiS$, кристаллизующееся в тетрагональной структуре типа $PbFCl$ [2]. Соединение $ZrSiS$ получено при взаимодействии сплава Zr-Si с серой при 1070-1170 К и является металлом с удельной электропроводностью при комнатной температуре 10-50 $Мом \cdot см$ и p-типом проводимости.

Система SiS - Se

В системе SiS - Se образуется соединение $SiSSe$, которое кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,271 \text{ \AA}$, $b = 9,880 \text{ \AA}$, $c = 6,650 \text{ \AA}$, рентгенографической плотностью 2,67 $г/см^3$ и пикнометрической - 2,63 $г/см^3$ [3]. Соединение $SiSSe$ получено методом ударно-волнового сжатия смеси элементарных компонентов. Получить указанное соединение термическим способом не удалось.

Система SiS - Te

В системе SiS - Te тройных соединений не обнаружено [3].

Система SiS - Pt

В системе SiS - Pt образуется соединение $PtSiS$, которое кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,944 \text{ \AA}$, $b = 5,988 \text{ \AA}$ и $c = 5,900 \text{ \AA}$ [4]. Соединение $PtSiS$ может быть получено нагреванием смеси элементарных веществ в области температур 870-1170 К.

Система SiSe - Na

В тройной системе Si-Na-Se образуется соединение $Na_6Si_2Se_8$, кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 7,271 \text{ \AA}$, $b = 17,01 \text{ \AA}$, $c = 13,78 \text{ \AA}$, $\beta = 99,44^\circ$ и пикнометрической плотностью 3,21 $г/см^3$ [5]. Соединение $Na_6Si_2Se_8$ получали нагреванием стехиометрической смеси элементарных компонентов в токе аргона при 1270 К.

Система SiSe - Te

В системе SiSe - Te тройных соединений не обнаружено [3].

Система Si_2Te_3 - Na_2Te

В системе Si_2Te_3 - Na_2Te образуются соединения $Na_6Si_2Te_6$ (А) и $Na_8Si_4Te_{10}$ (В), кристаллизующиеся в моноклинной структуре [6,7]. Параметры элементарной ячейки А составляют $a = 8,786 \text{ \AA}$, $b = 12,780 \text{ \AA}$, $c = 8,864 \text{ \AA}$, $\beta = 119,71^\circ$, пикнометрическая плотность - 3,70 $г/см^3$ [6], а В - $a = 14,073 \text{ \AA}$, $b = 12,842 \text{ \AA}$, $c = 14,882 \text{ \AA}$, $\beta = 92,22^\circ$, пикнометрическая и рентгенографическая плотность соответственно 3,90 и 3,885 $г/см^3$ [7]. Соединения А и В получали взаимодействием элементарных компонентов в атмосфере аргона при 820 К.

Система Si_2Te_3 - K_2Te

В системе Si_2Te_3 - K_2Te образуется соединение $\text{K}_4\text{Si}_4\text{Te}_{10}$, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 21,258 \text{ \AA}$, $b = 12,005 \text{ \AA}$, $c = 10,608 \text{ \AA}$, рентгенографической плотностью $3,85 \text{ г/см}^3$ и пикнометрической - $3,79 \text{ г/см}^3$ [8]. Соединение $\text{K}_4\text{Si}_4\text{Te}_{10}$ получали взаимодействием элементарных веществ в атмосфере аргона при 920 К.

Система Si_2Te_3 - Cs

В системе Si_2Te_3 - Cs образуется соединение $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,285 \text{ \AA}$, $b = 13,935 \text{ \AA}$, $c = 13,404 \text{ \AA}$, $\beta = 100,35^\circ$ и рентгенографической плотностью $4,74 \text{ г/см}^3$ [9]. Соединение $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ получали сплавлением элементарных веществ в корундовом тигле при 920 К.

Система Si_2Te_3 - Cu

В тройной системе Si - Cu - Te образуется соединение Cu_2SiTe_6 , кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 5,93 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно $5,69$ и $5,47 \text{ г/см}^3$ [10].

Система " SiTe_2 " - Ag_2Te

В системе " SiTe_2 " - Ag_2Te образуется соединение Ag_8SiTe_6 , плавящееся конгруэнтно при 1143 К, кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 11,515 \text{ \AA}$ при 293 К и имеющее полиморфное превращение при 263 К [11, 12]. Рентгенографическая плотность Ag_8SiTe_6 составляет $7,21 \text{ г/см}^3$, пикнометрическая - $7,23 \text{ г/см}^3$ [11]. Система " SiTe_2 " - Ag_2Te исследована методами ДТА и РФА [11, 12].

Система " SiTe " - GaTe

Растворимость GaTe в " SiTe " превышает 10 % [13]. В твердом состоянии твердые растворы претерпевают полиморфное превращение. Система " SiTe " - GaTe изучена методом ДТА и измерением микротвердости.

Система " SiTe " - GeTe

Система " SiTe " - GeTe принадлежит эвтектическому типу [14]. Эвтектика содержит 30 % " SiTe " и кристаллизуется при 958 К. Растворимость " SiTe " в GeTe при эвтектической температуре достигает 3 % и с понижением температуры существенно не изменяется [14]. Согласно [15] растворимость " SiTe " в GeTe не превышает 1 %, а при содержании в образцах более 3 % " SiTe " образуется соединением Si_2Te_3 . Твердые растворы на основе GeTe при 633 К претерпевают полиморфное превращение.

Разрез " SiTe " - GeTe , по-видимому, является неквазибинарным, так как в системе Si - Te обнаружено только соединение Si_2Te_3 .

Образцы системы "SiTe" - GeTe отжигали при 870 К в течение 500 ч [I4], или при 800 К в течение 400 ч [I5]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I4, I5].

Система Si_2Te_3 - Cr_2Te_3

В системе Si_2Te_3 - Cr_2Te_3 образуется соединение $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, кристаллизующееся в ромбоэдрической структуре с параметрами элементарной ячейки (в гексагональной установке) $a = 6,7578 \text{ \AA}$ и $c = 20,665 \text{ \AA}$ [I6]. Соединение $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ получали взаимодействием стехиометрических количеств элементарных веществ при 770 К в течение 10 ч.

Система Si_2Te_3 - MnTe

В системе Si_2Te_3 - MnTe образуется соединение $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$, кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 7,029 \text{ \AA}$ и $c = 14,255 \text{ \AA}$ [I7]. Монокристаллы $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ получали методом ХТР из смеси элементарных компонентов с небольшим избытком теллура при температурном градиенте 1070-990 К (носитель - иод).

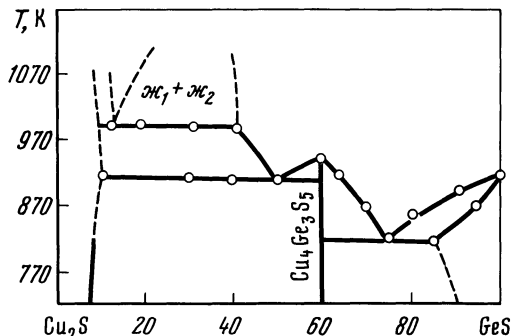
Литература

1. Dogguy M., Jaulmes S., Laruelle P., Rivet J. // Acta Crystallogr. 1982. Vol. B38, N 7. P. 2014-2016.
2. Janaki J., Rao G.V.S. // Theor. and Exp. Aspects Valence Fluctuations and Heavy Fertilions / Proc. 5th Int. Conf. Bangalore, Jan. 5-9, 1987. N.Y.; L., 1987. P.699-700.
3. Шевцова Н.Н., Темницкий И.Н., Лазорьяк Б.И. // Журн. неорганич. химии. 1987. Т. 32, № 2. С. 513-514.
4. Entner P., Parthé E., // Acta Crystallogr. 1973. Vol. B29, N 8. P. 1557-1563.
5. Eisenmann B., Hansa J., Schäfer H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1985. Bd. 526, N 7, S. 55-59.
6. Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H. // Z. Naturforsch. 1981. Bd. B36, N 12. S. 1538-1541.
7. Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H. // Rev. chim. minér 1983. Vol. 20, N 1. P. 78-87.
8. Eisenmann B., Schäfer H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1982. Bd. 491, N 8. S. 67-72.
9. Brinkmann C., Eisenmann B., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1985. Vol. 20, N 11. P. 1285-1289.
10. Rivet J., Flahaut J., Laruelle P. // C. r. Acad. sci. 1963. Vol. 257. N 1. P.161-164.
11. Gorochov O. // Bull. Soc. chim. France. 1968. N 6. P. 2263-2275.
12. Gorochov O., Flahaut J. // C.r. Acad. sci. 1967. Vol. C264, N 26. P. 2153-2155.
13. Алиджанов М.А., Оруджев Н.М., Насиров Я.Н. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1975. Т. 11, № 4. С. 762-763.
14. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Бессонов В.И. // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 1. С. 180-183.
15. Бигвава А.Д., Коробов В.К., Кунчулия Э.Д., Швангирадзе Р.Р. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1984. Т. 20, № 10. С. 1630-1632.
16. Ouvrard G., Sandre E., Brec R. // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73, N 1. P. 27-32.
17. Vincent H., Leroux D., Bijaoui D. et al. // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 63, N 3. P. 349-352.

Система GeS - Cu₂S

Диаграмма состояния системы GeS - Cu₂S (рис. 3.1) эвтектического типа с монотектическим превращением [I]. Эвтектика содержит 25 % Cu₂S и кристаллизуется при 823 К. Растворимость Cu₂S в GeS достигает 10 %, а GeS в Cu₂S - 9 %. В интервале 60-90 % Cu₂S в системе наблюдается расщепление в жидком состоянии. Монотектическая горизонталь лежит при 998 К.

Р и с. 3.1. Диаграмма состояния системы GeS-Cu₂S [I]



В системе обнаружено соединение Cu₄Ge₃S₅ плавящееся конгруэнтно при 948 К и кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,30 \text{ \AA}$ и $c = 10,48 \text{ \AA}$. Это соединение образует с Cu₂S эвтектику, кристаллизующуюся при 910 К [I].

В тройной системе Ge - Cu - S при 970 К образуются два соединения: Cu₂GeS₃, кристаллизующееся в структуре халькопирита, и Cu₅GeS₄ (последнему более точно отвечает формула Cu₅₃Ge₇S₄₀) [2]. На изотермическом сечении имеются три поля жидкого состояния. Изотермическое сечение системы при 870 К более простое, так как поля жидкого состояния значительно сокращаются. На этом сечении появляются фазы \mathcal{E} (низкотемпературная модификация Cu₃Ge) и GeS.

Согласно [3] в тройной системе Ge - Cu - S образуется также соединение Cu₆Ge₂S₆ металлического серого цвета, плавящееся конгруэнтно при 977 К и имеющее плотность 4,80 г/см³.

Исходные образцы отжигали в течение 1-4 месяцев [2].

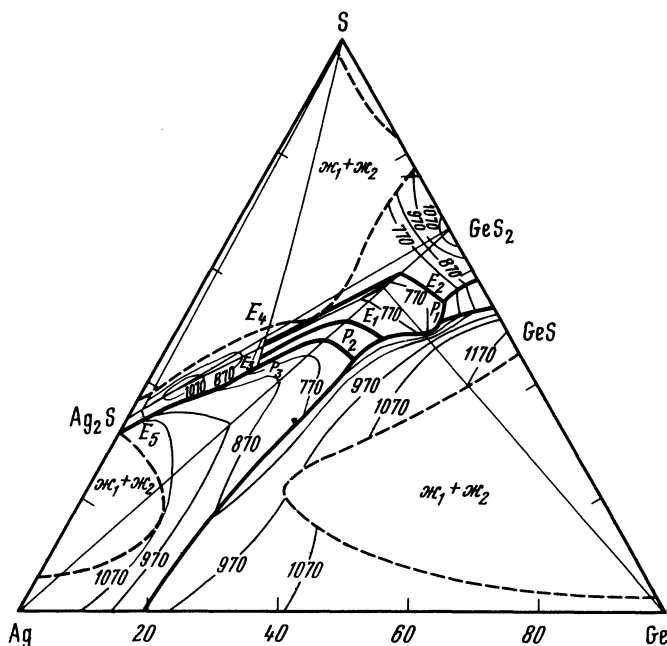
Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерениями микротвердости, плотности, электропроводности и термоЭДС [I-3].

Система GeS - Ag

Система GeS - Ag является неквазибинарным сечением тройной системы Ge - Ag - S, пересекающим две вторичные системы AgGe₂S₄-Ge-GeS₂ и Ag-AgGe₂S₄-Ge [4]. Ликвидус состоит из двух ветвей первичной кристаллизации - фаз Ge и Ag, которые пересекаются при 51,4 % Ag и 823 К. Кристаллизация в первой вторичной системе завершается при 570 К по пери-

тектической реакции $ж + Ge \rightleftharpoons GeS + AgGe_2S_4$. Во второй вторичной системе при 648 К в присутствии Ge в жидкости растворяется Ag и выделяется инконгруэнтно плавящееся соединение. Затем процесс кристаллизации продолжается до тройного эвтектического равновесия $ж \rightleftharpoons Ge + AgGe_2S_4 + Ag_3GeS_2$ при 570 К. Состав невариантной точки соответствует сплаву с содержанием 16,9 % Ag.

На проекции поверхности ликвидуса тройной системы Ge - Ag - S (рис. 3.2) установлены десять точек невариантного равновесия и имеется девять полей первичной кристаллизации фаз (поле первичной кристаллизации серы вырождено) [4]. Обширные области тройной системы занимает расслаивание.



Р и с. 3.2. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ge-Ag-S [4]

Сплавы отжигали при температурах на 30-50 К ниже температур солидуса, определенных предварительным термографированием, в течение 200-1000 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [4].

Система GeS - Ag₂S

Система GeS - Ag₂S является неквазибинарным сечением тройной системы Ge - Ag - S, пересекающим четыре вторичных системы Ag₂S - Ag₈Ge₆ (A) - Ag, Ag - AgGe₂S₄ (B) - (A), Ag - B - Ge и B - Ge - GeS₂ [4]. Ликвидус части разреза, пересекающего систему Ag₂S - A - Ag, состоит

из двух областей: $\text{ж} + \text{в-Ag}_2\text{S}_4$ и $\text{ж} + \text{Ag}$. Изотермическая линия при 848 К указывает на тройное эвтектическое равновесие $\text{ж} \rightleftharpoons \text{в} - \text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag} + \gamma' - \text{A}$. Вторая часть разреза проходит через треугольник $\text{Ag} - \text{A} - \text{в}$, где первично кристаллизуется только Ag . В сплавах этой части разреза наблюдаются изотермические эффекты при 670 К, которые отражают тройное перитектическое равновесие $\text{ж} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{A} + \text{Ag}_3\text{GeS}_2$ (С). Кристаллизация завершается при 583 К по реакции $\text{ж} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{A} + \text{в}$. В третьей части разреза, кроме области первичной кристаллизации Ag , кривая ликвидуса проходит также через область $\text{ж} + \text{Ag}$. Процесс затвердевания завершается кристаллизацией эвтектики при 570 К. Изотермическая линия при 648 К отражает перитектическое равновесие $\text{ж} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{С} + \text{Ge}$. В последней вторичной системе разрез проходит только через область первичной кристаллизации Ge . Процесс затвердевания завершается при 570 К по перитектической реакции $\text{ж} + \text{Ge} \rightleftharpoons \text{GeS} + \text{в}$.

Сплавы отжигали при температурах на 30-50 К ниже температур солидуса, определенных предварительным термографированием, в течение 200-1000 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [4].

Система GeS - Cd

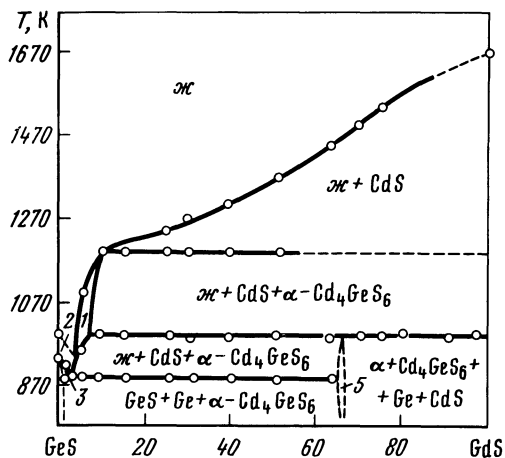
Система GeS - Cd является неквазибинарным сечением тройной системы Ge - Cd - S, пересекающим вторичные системы CdS - Cd - Ge и CdS - GeS - Ge [5]. В сечении имеются три изотермические линии, определяющие границы солидуса в тройной системе. При 573 К протекает эвтектическая реакция $\text{ж} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{CdS} + \text{Ge}$, а при 848 К - перитектическая реакция. В этой части системы кристаллизация заканчивается при 803 К.

Поверхность ликвидуса системы Ge - Cd - S имеет 8 полей первичной кристаллизации фаз, причем область первичной кристаллизации Cd незначительна, а S - вырождена.

Исходные образцы отжигали при температурах ниже температуры эвтектики на 50-100 К. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [5].

Система GeS - CdS

Система GeS - CdS является неквазибинарным сечением тройной системы Ge - Cd - S (рис. 3.3) [5,6]. По линии ликвидуса первично выделяются CdS, $\alpha\text{-Cd}_4\text{GeS}_6$ (А) и Ge. Термические эффекты при 1198 К относятся к совместному выделению CdS + А. При 998 К протекает невариантное равновесие $\text{ж} + \text{CdS} \rightleftharpoons \text{A} + \text{Ge}$. Кристаллизация сплавов в области 0,5-66,6 % CdS заканчивается в тройной перитектике при 898 К. Области твердых растворов на основе CdS и GeS не превышают 0,5 % [6], хотя при повышенных давлениях $[(2 \div 3) \cdot 10^9 \text{ Па}]$ и температурах (870-970 К) растворимость GeS в CdS достигает 30 % [7]. Авторами [6] соединение Cd_4GeS_5 не обнаружено, а в работе [5] отмечается, что оно разлагается перитектически при 878 К.



Р и с. 3.3. Политермическое сечение $\text{GeS}-\text{CdS}$ [6]

1 - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6 + \text{ж}$; 2 - $\text{Ge} + \text{ж}$;
3 - $\text{Ge} + \text{GeS} + \text{ж}$; 4 - $\text{Ge} + \text{GeS}$; 5 -
 $\text{Cd}_4\text{GeS}_6 + \text{Ge}$

Исходные образцы отжигали при 810 К в течение 1200 ч [6] или при температурах ниже температуры эвтектики на 50-100 К [5]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [5,6].

Система $\text{GeS} - \text{In}_2\text{S}_3$

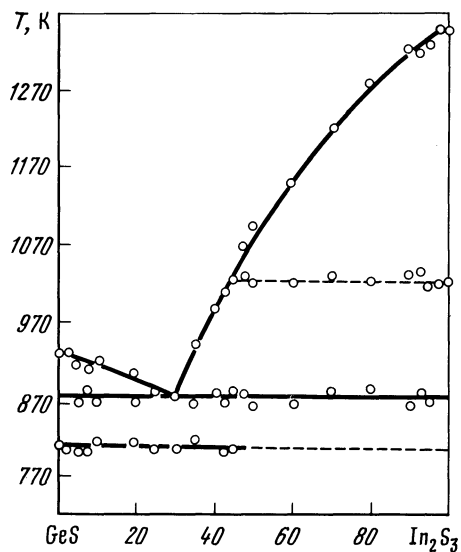
Диаграмма состояния системы $\text{GeS}-\text{In}_2\text{S}_3$ (рис. 3.4) эвтектического типа [8]. Эвтектика содержит 30 % In_2S_3 и кристаллизуется при 873 К. Эффект, связанный с полиморфным превращением в GeS , зафиксирован при 808 К только для образцов, содержащих 0-45 % In_2S_3 . Термические эффекты при 1023 К обусловлены полиморфным превращением в In_2S_3 .

Поверхность ликвидуса тройной системы $\text{GeS} - \text{GeS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$ (рис.3.5) построена на основании изучения пяти политермических сечений [9]. Она делится линиями моновариантного равновесия на три поля первичной кристаллизации, соответствующих выделению из расплава индивидуальных бинарных веществ. Наибольшую площадь занимает поле первичной кристаллизации In_2S_3 . Тройная эвтектика кристаллизуется при 798 К.

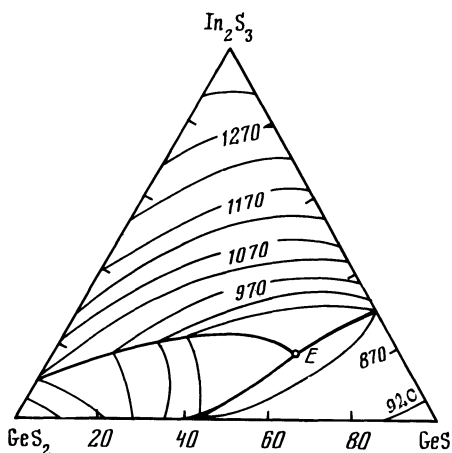
Исходные образцы отжигали при 1390 К в течение 10 ч [8]. Система исследована методами ДТА, РФА и ХА [8,9].

Система $\text{GeS} - \text{TlS}$

Система $\text{GeS} - \text{TlS}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge} - \text{Tl} - \text{S}$ [10]. На разрезе наблюдается образование тройных соединений TlGeS_2 (А) (плавится инконгруэнтно при 670 К) и Tl_2GeS_3 (В) (плавится конгруэнтно при 770 К). Впоследствии оказалось, что вместо соединения А в тройной системе образуется соединение Tl_2GeS_4 , кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,633 \text{ \AA}$, $b = 8,824 \text{ \AA}$, $c = 13,977 \text{ \AA}$ [11]. В состав этого соединения германий входит в двух- и четырехвалентном состоянии.



Р и с. 3.4. Диаграмма состояния системы $\text{GeS-In}_2\text{S}_3$ [8]



Р и с. 3.5. Поверхность ликвидуса тройной системы $\text{GeS-GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ [9]

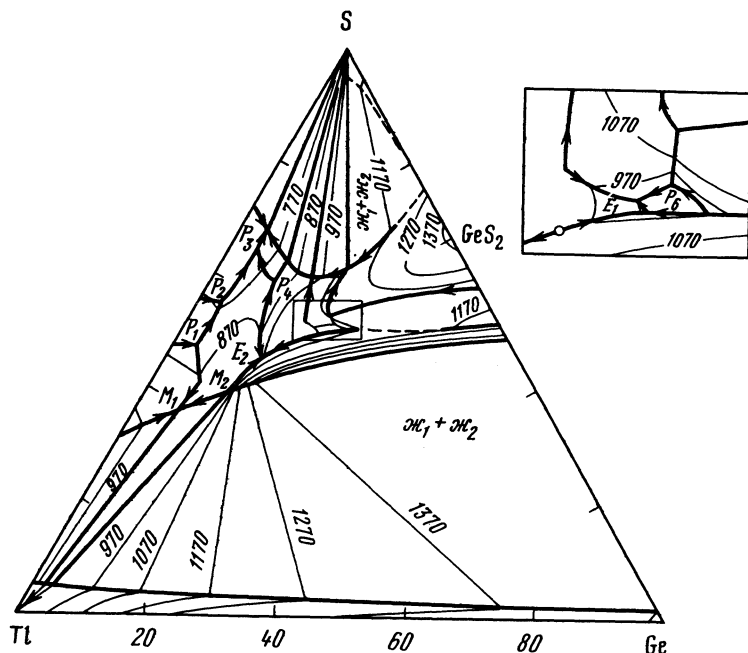
На поверхности ликвидуса тройной системы Ge-Tl-S (рис. 3.6) имеются две широкие области расщавления, а также поверхности первичной кристаллизации всех образующихся в системе фаз [10]. Кроме указанных выше соединений, в тройной системе образуются также Tl_4GeS_4 (C) (плавится конгруэнтно при 688 К), $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ (Д), TlGeS_5 (Е) (плавятся инконгруэнтно при 853 и 495 К соответственно) и $\text{Tl}_4\text{GeS}_{4+x}$ [10, 12], а также $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{S}_6$ (разлагается при 643 К и имеет плотность 6,77 г/см³).

Изотермическое сечение тройной системы Ge-Tl-S при 298 К построено в [10], а невариантные равновесия в системе приведены в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1

Невариантные равновесия в тройной системе Ge-Tl-S [10]

Обозначение точек	T, К	Состав, % Tl; Ge	Реакция
E ₁	615	28,5; 2I	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B} + \text{D}$
E ₂	620	40; 14	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ge} + \text{B} + \text{C}$
P ₁	565	49; 4	$\text{Ж} + \text{Tl}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Tl}_4\text{S}_3 + \text{C}$
P ₂	495	42; 3	$\text{Ж} + \text{Tl}_4\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{TlS} + \text{C}$
P ₃	430	31,5; 4,5	$\text{Ж} + \text{F} \rightleftharpoons \text{TlS} + \text{E}$
P ₄	510	31,5; 9,5	$\text{Ж} + \text{F} \rightleftharpoons \text{B} + \text{E}$
P ₅	835	25,5; 21,5	$\text{Ж} + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{GeS} + \text{D}$
P ₆	660	27; 22	$\text{Ж} + \text{GeS} \rightleftharpoons \text{A} + \text{D}$



Р и с. 3.6. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Tl-S
[10]

Соединение $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_4$ синтезировали из элементарных веществ при медленном повышении температуры до 820 К, выдерживали при этой температуре 190 ч, а затем медленно охлаждали до 660 К и выдерживали при этой температуре 670 ч [11].

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерениями микротвердости, плотности и ЭДС концентрационных цепей [3, 10, 12].

Система $\text{GeS} - \text{Tl}_2\text{S}$

Система $\text{GeS}-\text{Tl}_2\text{S}$ является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Tl-S [13], пересекающим пять трехфазных областей. В системе первично кристаллизуются Ge, Tl_4GeS_4 и Tl_2S . Имеется широкая область расслаивания, практически охватывающая кривые ликвидуса Ge и Tl_4GeS_4 .

Исходные образцы отжигали при температурах на 20-30 К ниже температур солидуса в течение 400 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС гальванических цепей [13].

Системы $\text{GeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

В системах $\text{GeS}-\text{Ln}_2\text{S}_3$ обнаружены соединения Ln_2GeS_4 [14, 15], которые при 873 К диспропорционируют с образованием Ge, Ln_2S_3 и GeS_2 . Системы исследованы методами ДТА и РФА [14, 15].

Система GeS - EuS

Взаимодействие GeS и EuS при 790 К приводит к образованию Eu_2GeS_4 и Ge [16]. Система исследована методами ДТА и РФА [16].

Система GeS - U

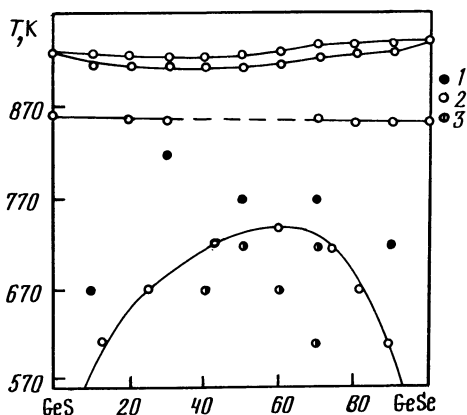
В системе GeS - U обнаружено соединение UGeS , кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 3,820 \text{ \AA}$ и $c = 8,323 \text{ \AA}$ [17]. Указанное соединение синтезировано нагреванием стехиометрических количеств исходных компонентов при 1170 К в течение двух недель.

Система GeS - GeSe

Диаграмма состояния системы GeS - GeSe (рис. 3.7) [18-20] принадлежит к типу I по классификации Розебома. При температурах выше 640 К в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов [18-23]. Твердые растворы образуются в интервале 40-100 % GeS [24]. Максимуму кризиса твердых растворов соответствует состав, содержащий 60 % GeSe [18]. Кроме термических эффектов ликвидуса и солидуса обнаружены небольшие эндотермические эффекты при 758-763 К, обусловленные фазовыми переходами [19,20]. Параметры решетки в системе подчиняются правилу Вегарда [19,21,22], ширина запрещенной зоны плавно изменяется от 1,1 эВ (GeSe) до 1,6 эВ (GeS) [22].

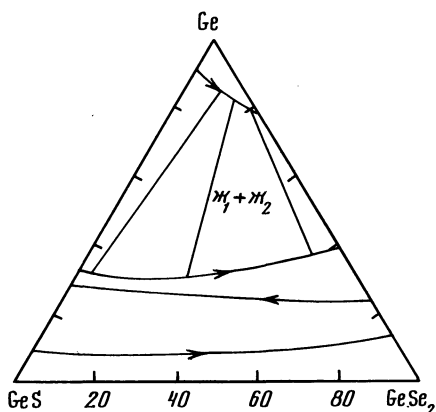
Следует отметить, что при построении диаграммы состояния авторы не учитывали образование GeS и GeSe по перитектическим реакциям, вследствие чего разрез должен быть неквазибинарным.

В верхней части поверхности ликвидуса тройной системы Ge-S-Se (рис. 3.8) [25] расположено поле первичного выделения Ge с областью расслаивания. Линия вторичной кристаллизации, соединяющая перитектическую точку



Р и с. 3.7. Диаграмма состояния системы GeS-GeSe [18]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двухфазные образцы



Р и с. 3.8. Схема поверхности ликвидуса тройной системы Ge-GeS₂-GeSe₂ [25]

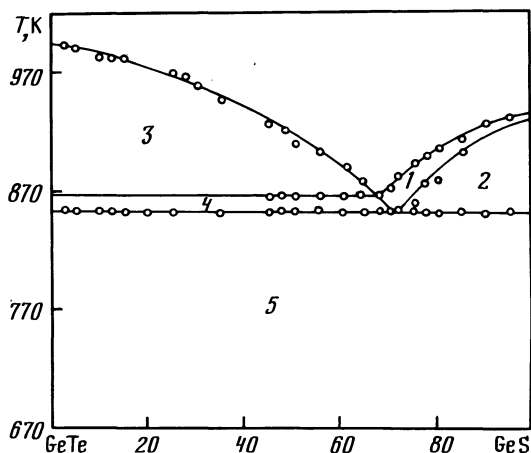
ку в системе Ge-Se с эвтектической точкой в системе Ge-S, отделяет поле первичного выделения твердых растворов $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$ от поля первичного выделения Ge. В нижней части треугольника расположено поле выделения твердых растворов системы $\text{GeS}_2\text{-GeSe}_2$.

Исходные образцы отжигали при 560-820 К в течение 72-96 ч [18]. Монокристаллы твердых растворов $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$ получали методом сублимации [24]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерениями микротвердости и плотности [18-25].

Система GeS - GeTe

Система GeS-GeTe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-S-Te (рис. 3.9) [26]. Взаимной растворимости исходных компонентов не обнаружено.

В системе Ge-S-Te тройных соединений и твердых растворов не обнаружено [27,28]. В подсистеме $\text{Ge-GeS}_2\text{-GeTe}$ существуют перитектическое (857 К) и эвтектическое (807 К) моновариантные равновесия, а в подсистеме $\text{GeS}_2\text{-GeTe-Te}$ тройная эвтектика кристаллизуется при 653 К [28]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [26].



Р и с. 3.9. Политермическое сечение GeS-GeTe [26]:
1 - ж + Ge; 2 - ж + Ge + GeS; 3 - ж + GeTe; 4 - ж + Ge + GeTe; 5 - GeTe + GeS

Система GeS - GeJ₂

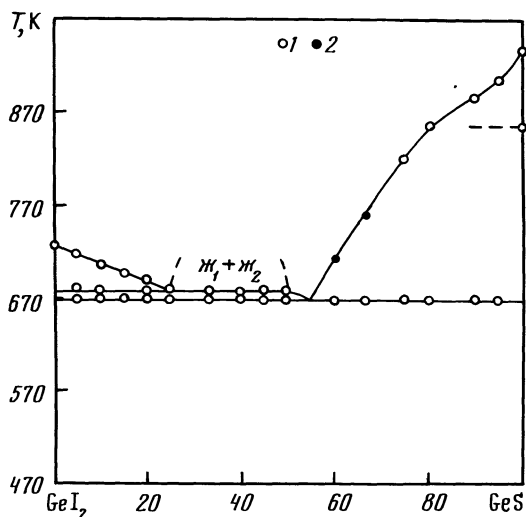
Результаты исследования системы GeS - GeJ₂ противоречивы. Согласно [29] диаграмма состояния (рис. 3.10) эвтектического типа. Эвтектика содержит 55 % GeS и кристаллизуется при 671 К. В интервале 25-50 % GeS в системе наблюдается расслаивание в жидком состоянии. Температура монотектического равновесия составляет 682 К.

Согласно [30] система является неквазибинарным сечением тройной системы Ge - J - S.

В подсистеме Ge-GeS-GeJ_2 тройной системы Ge-J-S существует область расслаивания, а в подсистеме $\text{GeS}_2\text{-GeJ}_2\text{-GeJ}_4$ - два перитектических (664 и 647 К) и одно эвтектическое (398 К) моновариантные равновесия [30].

Р и с. 3.10. Диаграмма состояния системы GeS-GeI_2 [29]

1 - нагревание; 2 - охлаждение



Исходные образцы отжигали при 640 К в течение 750 ч [29]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [29,30].

Система GeS-SnS

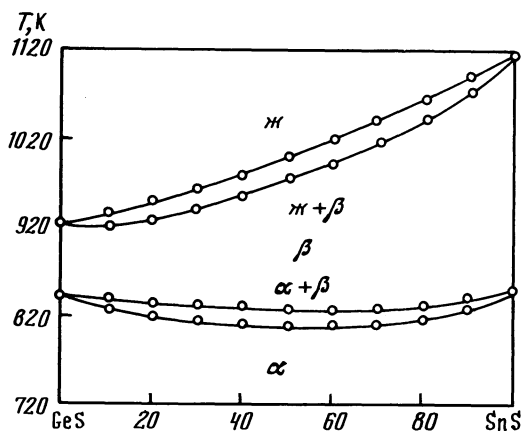
Диаграмма состояния системы GeS-SnS (рис. 3.11) принадлежит к типу I по классификации Розебома [31]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов, имеющих в низкотемпературной области ромбическую, а в высокотемпературной - кубическую структуру [31,32]. С увеличением содержания SnS температура полиморфного превращения несколько понижается, а сам переход размывается с образованием области двухфазного равновесия [31]. При изучении системы обнаружены незначительные количества металлического Ge , SnS_2 и GeS_2 [32].

Следует отметить, что характер фазовых равновесий в системе является более сложным, так как высокотемпературная модификация SnS неизоструктурна в GeS . Фазовое превращение в SnS происходит при 878 К, а не при 810 К, как показано на рис. 3.11. Монокристаллы твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$ получали путем медленного охлаждения расплавов в горизонтальной печи [31]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также инфракрасной спектроскопией [31,32].

Система GeS-PbSe

Растворимость GeS в PbSe при 978 К достигает 27 % [33], а при 743 К уменьшается до 7,5 % [34]. Параметр элементарной ячейки в области твердых растворов изменяется линейно [33].

Исходные образцы отжигали при 978 К в течение двух недель [33] при 743 К в течение 70 ч [34]. Система исследована методом РФА [33].



Р и с. 3.II. Диаграмма состояния системы GeS-SnS [31]

Система GeS - PbTe

Растворимость GeS в PbTe при 903 К составляет 5,7 % [33]. Исходные образцы отжигали при 903 К в течение двух недель. Система исследована методом РФА.

Система GeS - P

Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-P-S состоит из полей первичной кристаллизации GeS_2 , S, P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_9 , P_4S_5 и P_4S_3 [35]. Поле первичной кристаллизации P_4S_3 практически вырождено. Соединения P_4S_9 и P_4S_5 плавятся инконгруэнтно и им отвечают небольшие поля кристаллизации на поверхности ликвидуса. В поле первичной кристаллизации GeS_2 обнаружена большая область расслаивания.

Согласно [3] в системе образуется тройное соединение $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_6$, плавящееся при 510 К и имеющее плотность 2,20 г/см³.

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности [3,35].

Система GeS - As

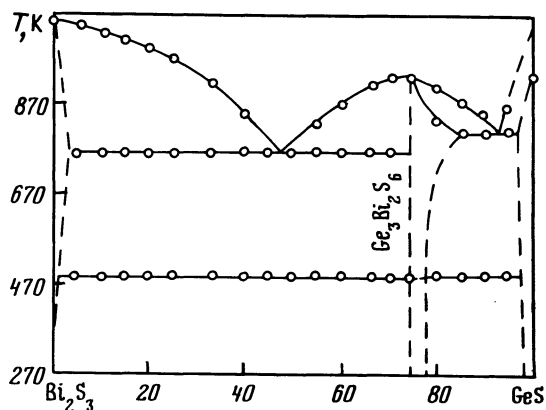
Построена часть поверхности ликвидуса тройной системы Ge-As-S [36, 37] и определены границы области существования соединения GeAsS , плавящегося при 943 К. Согласно [3] в системе образуется тройное соединение $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{S}_6$, существующее в стеклообразном состоянии и имеющее плотность 3,07 г/см³.

Исходные образцы отжигали при 720-820 К в зависимости от состава в течение 10 дней [36,37]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности [3,36,37].

Система GeS - Bi₂S₃

Система GeS-Bi₂S₃ является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Bi-S (рис. 3.I2). Эвтектика содержит 48 % GeS и кристаллизуется при

Р и с. 3.12. Политермическое сечение $\text{GeS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ [38]



765 К. В системе обнаружено соединение $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$, плавящееся конгруэнтно при 928 К и претерпевающее полиморфное превращение [38]. В левой части диаграммы температура полиморфного превращения составляет 488 К, а в правой — 494 К, что обусловлено, по-видимому, наличием области гомогенности.

По данным [39] соединения $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ не существует. Образцы, отвечающие предполагаемому соединению, содержали в основном Bi и GeS_2 , получающиеся в результате обменного взаимодействия, а также незначительные количества GeS и Bi_2S_3 .

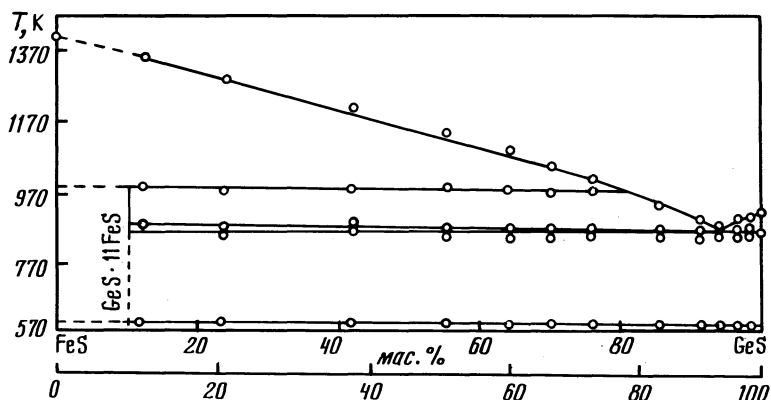
Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 920 ч [38], при 1120 К в течение 100 ч [39]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [38,39].

Система GeS - FeS

Диаграмма состояния системы GeS-FeS (рис. 3.13) эвтектического типа [40]. Эвтектика содержит 7 % (6 мас.%) FeS и кристаллизуется при 873 К [40,41]. Термические эффекты при 595 К отвечают полиморфному превращению FeS, при 863 К — полиморфному превращению GeS, при 983 К — перитектическому взаимодействию, которое сопровождается, по-видимому, образованием соединения $\text{GeS} \cdot 11\text{FeS}$, состав которого определен ориентировочно путем построения треугольника Таммана [40].

Изотермическое сечение тройной системы Ge-Fe-S построено в работе [42]. При 970 К в системе существует соединение Fe_2GeS_4 . Бинарные фазы Fe_{1-x}S , FeS_2 и GeS_2 растворяют менее 2 % Ge, а металлические бинарные фазы практически не растворяют серу.

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 1-3 месяцев [42]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением плотности [40-42].



Р и с. 3.13. Диаграмма состояния системы GeS-FeS [40]

Система GeS - Pt

В системе GeS-Pt образуется соединение $PtGeS$ (диамагнитный полупроводник), которое кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,864 \text{ \AA}$, $b = 5,902 \text{ \AA}$, $c = 5,835 \text{ \AA}$ [43]. Указанное соединение может быть получено нагреванием смеси элементарных веществ в области температур 870-1170 К.

Литература

1. Довлетов К., Ташлиев К., Розыева К.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 6. С. 1092-1093.
2. Viaene W., Verkaeren J., Moreau J. // C. r. Acad. sci. 1968. Vol. D266, N 14. P. 1451-1454.
3. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.Б. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 19-21.
4. Мовсум-заде А.А., Салаева З.Ю., Аллазов М.Р. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34, № 9. С. 2324-2330.
5. Мовсум-заде А.А., Алиева Ш.Б., Аллазов М.Р., Заргарова М.И. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32, № 4. С. 1025-1029.
6. Один И.Н., Галиулин Э.А., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28, № 9. С. 2362-2365.
7. Kobayashi T., Susa K., Taniguchi S. // J. Phys. and Chem. Solids. 1979. Vol.40, N 10. P. 781-785.
8. Саркисов Э.С., Лидин Р.А., Венгелевская Н.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6, № 1. С. 184-185.
9. Саркисов Э.С., Лидин Р.А., Дробот Д.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7, № 1. С. 34-37.
10. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А., Саттар-заде И.С. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27, № 9. С. 2375-2381.
11. Eulenberger G. // J. Less-Common Metals. 1985. Vol 108, N 1. P. 65-72.
12. Кулиев А.А., Бабанлы М.Б., Асадов М.М. и др. // 12-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов и сообщений. № 1. М.: Наука, 1981. С. 68-69.
13. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А., Юсипов Ю.А., Гасанов Р.Ф. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21, № 10. С. 1645-1648.

14. Гуськова В.П., Серебренников В.В. // Вопросы химии (Труды Томск. ун-та. Т. 240). 1973. Вып. 8. С. 132-135.
15. Гуськова В.П., Серебренников В.В. // Труды Томск. ун-та. 1973. Т. 249, вып. 9. С. 137-140.
16. Сенова Р.Н. // Новые неорган. материалы. Томск, 1979. С. 13-15. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, № 3186/79 Деп.
17. Zygmunt A. // Phys. status solidi. 1977. Vol. A43, N 2. P. 573-577.
18. Koren N.N., Kindyak V.V., Matyas E.E. // Phys. status solidi. 1983. Vol. A80, N 1. P. K105-K108.
19. Koren N.N., Krasnova V.V., Matyas E.E. // Phys. status solidi. 1978. Vol. A46, N 1. P. K1-K3.
20. Сидоров И.А., Магунов Р.Л., Заколюдяжная О.В., Белюга Ю.В. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21, № 3. С. 856-858.
21. Корень Н.Н., Краснова В.В. // Хим. связь в кристаллах и их физ. свойства. Минск: Наука и техника. 1976. Т. I. С. 202-205.
22. Корень Н.Н., Краснова В.В., Зеленевская С.М. // Химия и физика халькогенидов. Киев: Наук. думка. 1975. С. 45-47.
23. **Marcheva N.C** // Monatsch. Chem. 1979. Bd. 110, N 1. S. 35-38.
24. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Миголинец И.М. и др. // Укр. физ. журн. 1976. Т. 21, № 10. С. 1585-1590.
25. Алексеева И.В., Образцов А.А., Борисова З.У., Бальмаков М.Д. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 4. С. 411-415.
26. **Maneglier-Lacordaire S.**, Rivet J., Khodadad P., Flahaut J. // Bull. Soc. chim. France. 1976. N 6, Pt. 1. P. 1930-1935.
27. **Maneglier-Lacordaire S.**, Rivet J., Khodadad P., Flahaut J. // Bull. Soc. chim. France. 1974. N 11, Pt. 1. P. 2451-2452.
28. **Maneglier-Lacordaire S.**, Besancon P., Rivet J., Flahaut J. // J. Non-Cryst. Solids. 1975. Vol. 18, N 3. P. 439-454.
29. Новоселова А.В., Тодрия М.К., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 7. С. 1266-1267.
30. **Maneglier-Lacordaire S.**, Rivet J., Flahaut J. // Ann. chim. (France). 1975. Vol. 10, N 6. P. 291-299.
31. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Химинец В.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26, № 3. С. 761-764.
32. Elli M. // Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur. 1963. Vol. 35, N 6. P. 538-547.
33. Nikolić P.M. // J. Phys. (Brit. J. Appl. Phys.). 1969. Vol. D2, N 3. P. 383-388.
34. Krebs H., Langner D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1964. Bd. 334, N 1/2. S. 37-49.
35. Виноградова Г.З., Майсашвили Н.Г. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24, № 4. С. 1067-1072.
36. Виноградова Г.З., Дембовский С.А. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16, № 7. С. 2036-2037.
37. Виноградова Г.З., Дембовский С.А. // Некот. вопросы химии и физики полупроводн. сложного состава. Ужгород: Ужгород. ун-т. 1970. С. 98-101.
38. Один И.Н., Господинов Г.Г., Новоселова А.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1974. Т. 15, № 4. С. 490-492.
39. Juříček V., Frumar M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1979. Vol. 44, N 2. P. 319-320.
40. Чижиков Д.М., Никифоров Л.В., Лайнер Ю.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 2. С. 290-294.

41. Никифоров Л.В., Нагиев В.А., Грабчак В.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 7. С. 1183-1186.
42. Viane W., Moreau J. // C.r.Acad. sci. 1968. Vol.D266, N 15. P. 1543-1545.
43. Entner P., Parthé E. // Acta Crystallogr. 1973. Vol. B29, N 8. P. 1557-1563.

Г л а в а 4

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ GeSe

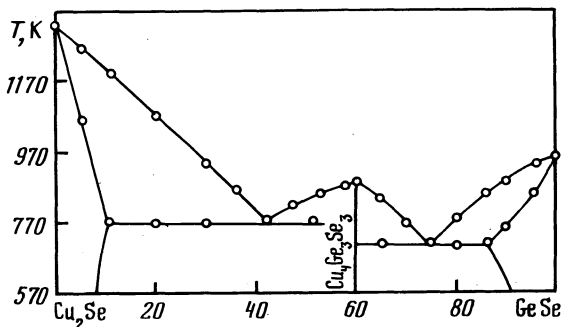
Система GeSe - Na

В тройной системе Ge-Na-Se образуются соединения $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ (А), $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_7$ (В), $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ (С) и $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$ (Д) [1-3]. Соединение А кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 14,095 \text{ \AA}$, $b = 6,167 \text{ \AA}$, $c = 10,991 \text{ \AA}$, рентгенографической плотностью $4,07 \text{ г/см}^3$ и пикнометрической плотностью $4,07 \text{ г/см}^3$ и пикнометрической - $4,00 \text{ г/см}^3$ [1]. Соединения В и С кристаллизуются в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 9,451$ и $8,367 \text{ \AA}$, $b = 10,914$ и $11,924 \text{ \AA}$, $c = 15,874$ и $8,158 \text{ \AA}$, $\beta = 104,7$ и $118,63^\circ$, рентгенографической плотностью $3,50$ и $3,52 \text{ г/см}^3$ и пикнометрической (для В) - $3,58 \text{ г/см}^3$ [2,3]. Соединение Д кристаллизуется в триклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 7,074 \text{ \AA}$, $b = 8,098 \text{ \AA}$, $c = 10,657 \text{ \AA}$, $\alpha = 73,44^\circ$, $\beta = 70,85^\circ$, $\gamma = 81,73^\circ$ и рентгенографической плотностью $8,80 \text{ г/см}^3$ [3].

Указанные соединения получали сплавлением элементарных компонентов в необходимом стехиометрическом соотношении при 890 (А), 1120 (В), 1070 (С) и 1270 К (Д) [1-3].

Система GeSe-Cu₂Se

Диаграмма состояния системы GeSe-Cu₂Se (рис. 4.1) эвтектического типа [4]. В системе образуется соединение $\text{Cu}_4\text{Ge}_3\text{Se}_5$, плавящееся при 888 К и кристаллизующееся в гранецентрированной кубической решетке с параметром $a = 5,33 \text{ \AA}$. Растворимость GeSe в Cu₂Se достигает 8 %, а Cu₂Se в GeSe - 10 %.



Р и с. 4.1. Диаграмма состояния системы GeSe-Cu₂Se [4]

В тройной системе Ge-Cu-Se образуются также соединения $\text{Cu}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$, плавящееся при 807 К и имеющее плотность $5,88 \text{ г/см}^3$ [5], и $\text{Cu}_2\text{Ge}_{1,55}\text{Se}_3$, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 3,932 \text{ \AA}$, $b = 22,242 \text{ \AA}$ и $c = 11,796 \text{ \AA}$ [6]. Соединение $\text{Cu}_2\text{Ge}_{1,55}\text{Se}_3$ получали взаимодействием элементарных компонентов при 1420 К [6]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости, плотности, электропроводности и термоЭДС [4,5].

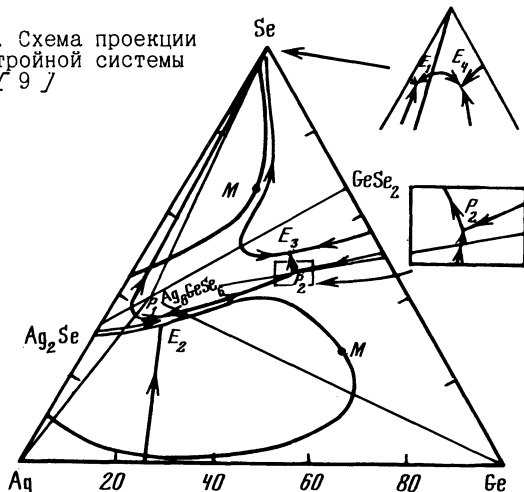
Система GeSe-Ag

Система GeSe-Ag является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Ag-Se и пересекает три вторичных системы [7,8]. Ликвидус части разреза, проходящего через тройную систему $\text{Ag}_2\text{Se-Ge-Ag}$, состоит из ветви первичной кристаллизации Ge, а GeSe выделяется по перитектической реакции. Совместная кристаллизация GeSe заканчивается в эвтектической точке, которой соответствует 90 % GeSe и 763 К. В области разреза, пересекающей вторичную систему $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ge-Ag}_2\text{Se}$, ликвидус состоит из двух ветвей первичной кристаллизации - Ag_2Se и Ge; таким образом, область первичной кристаллизации Ge в системе самая большая и охватывает интервал концентраций 0-63 % Ag.

Тройная система $\text{GeSe}_2\text{-Ge-Ag}_8\text{GeSe}_6$ характеризуется первичной кристаллизацией двух фаз - Ag_2Se и Ag. Вторичная кристаллизация Ag_2Se начинается при 913 К со стороны Ag. Совместная кристаллизация сплавов в интервале 66,67-100 % Ag полностью заканчивается при 903 К и составе 77 % Ag [7,8].

Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Ag-Se по разному интерпретируется авторами [7,9]. Так, в работе [7] обнаружены поля первичной кристаллизации соединений Ag_8GeSe_5 и Ag_2GeSe_3 , существование которых не доказано в [9]. Согласно [9] всю систему можно разделить на три области (рис. 4.2): I - область у вершины селена, где тройные эвтек-

Р и с. 4.2. Схема проекции ликвидуса тройной системы Ge-Ag-Se [9]



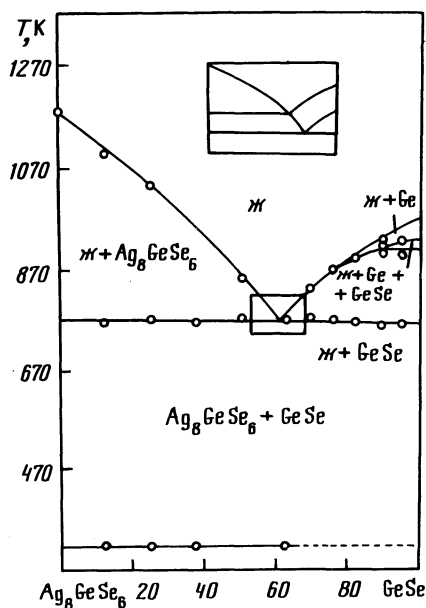
тики E_I (490 К) и E_4 (490 К) вырождены; 2 - область в треугольнике Ag_8GeSe_6 - $GeSe$ - $GeSe_2$, где расположена эвтектика E_3 (683 К) и перитектика P_2 (783 К); 3 - область вблизи соединения Ag_8GeSe_6 с тройной эвтектикой E_2 (883 К) и перитектикой P_I (973 К). На поверхности ликвидуса имеются две области расслаивания.

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [7-9].

Система $GeSe$ - Ag_8GeSe_6

Система $GeSe$ - Ag_8GeSe_6 является неквазибинарным сечением тройной системы Ge - Ag - Se (рис. 4.3) [9,10], пересекающим поля первичной кристаллизации Ag_8GeSe_6 и Ge . Для составов вблизи $GeSe$ наблюдаются термические эффекты при 920 К, которые соответствуют фазовому превращению $GeSe$. Эвтектика кристаллизуется при 783 К и содержит 90,6 % $GeSe$ [9]. Согласно [10] область гомогенности на основе β - $GeSe$ достигает 4,4 %.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [9,10].



Р и с. 4.3. Политермическое сечение $GeSe$ - Ag_8GeSe_6 [9]

Система $GeSe$ - Ag_2Se

В системе $GeSe$ - Ag_2Se твердых растворов со структурой типа $NaCl$ не обнаружено [11].

Система $GeSe$ - Ag_2Se

Система $GeSe$ - Ag_2Se является неквазибинарным сечением тройной системы Ge - Ag - Se [7,12]. По данным [7,12], не подтвержденным в [9],

в системе образуется соединение Ag_8GeSe_5 , разлагающееся перитектически при 993 К. Термические эффекты при 890 К обусловлены полиморфным превращением Ag_8GeSe_5 . Кристаллизация фаз заканчивается при 968 и 803 К. Область твердых растворов на основе GeSe при комнатной температуре достигает 2%, а на основе Ag_2Se - 3 %.

Исходные образцы гомогенизировали при 570 К в течение 200 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердос-ти и электрофизических свойств [7,12].

Система $\text{GeSe}-\text{CdSe}$

Система $\text{GeSe}-\text{CdSe}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge}-\text{Cd}-\text{Se}$ (рис. 4.4) [13], пересекающим поля первичного выделения Ge и CdSe . При 956 К происходят вторичные выделения германия и CdSe , а при 941 К происходит дважды перитектический процесс $\text{CdSe} + \text{Ge} + \text{ж} \rightleftharpoons \text{CdSe} \cdot 9\text{GeSe}$ (А). При 933 К протекает перитектическая реакция $\text{ж} + \text{Ge} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B} + \text{GeSe}$. Термические эффекты в области 898-900 К обусловлены полиморфным превращением GeSe . На кривых нагревания имеются небольшие термические эффекты при 810-830 К, которые отвечают образованию А из $\alpha\text{-GeSe}$ и CdSe .

Растворимость CdSe в $\alpha\text{-GeSe}$ составляет 0,5 %, а $\alpha\text{-GeSe}$ в CdSe - 1 %.

На поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Ge}-\text{Cd}-\text{Se}$ имеются поля первичной кристаллизации Cd_4GeSe_6 (В), А, (CdSe), (GeSe_2), $\alpha(\text{GeSe})$, $\text{B}(\text{GeSe})$, Ge , Se и Cd (рис. 4.5). Фазовые отношения в системе обусловлены 19 невариантными равновесиями с участием твердых и жидких фаз, часть из которых приведены в табл. 4.1. В системе существует три области расслаивания. Одна из них находится на ветви первичного выделения Ge , проникая вглубь концентрационного треугольника на 2 % Cd . Другая область захватывает поле первичного выделения CdSe , располагаясь внутри концентрационного треугольника. Максимальная протяженность этой об-

Т а б л и ц а 4.1

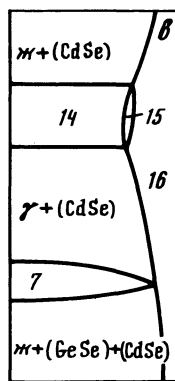
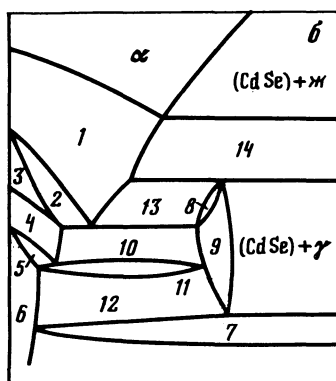
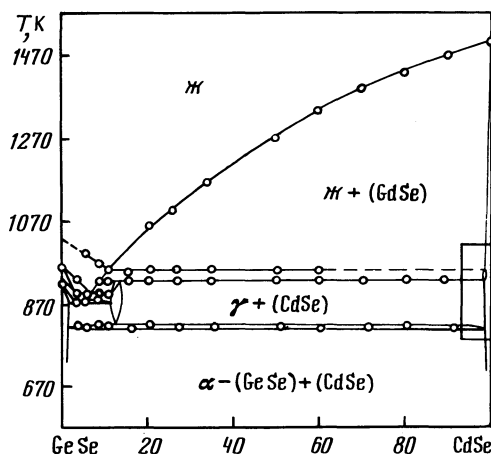
Невариантные равновесия в тройной системе $\text{Ge}-\text{Cd}-\text{Se}$ [13]

Обозначение	Т, К	Реакция
E_1	478	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{B} + \text{Se} + (\text{CdSe})$
E_2	843	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{A} + (\text{GeSe}_2) + \alpha(\text{GeSe})$
E_3	584	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{Ge} + (\text{CdSe})$
P_2	485	$\text{ж} + (\text{CdSe}) \rightleftharpoons \text{B} + \text{Se}$
P_3	863	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + (\text{GeSe}_2)$
P_4	937	$\text{ж} + (\text{CdSe}) \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$
P_5	941	$\text{ж} + (\text{CdSe}) + \text{Ge} \rightleftharpoons \text{A}$
P_6	933	$\text{ж} + \text{Ge} \rightleftharpoons \text{B}(\text{GeSe}) + \text{A}$

ласти наблюдается по квазибинарному разрезу CdSe-Ge. Третья область расслаивания начинается со стороны CdSe-Ge и проникает вглубь треугольника на 3 % Ge.

При 870 К в тройной системе Ge-Cd-Se в двух- и трехфазных равновесиях находятся твердые фазы A, B, (CdSe), β (GeSe₂), α (GeSe), Ge и жидкость.

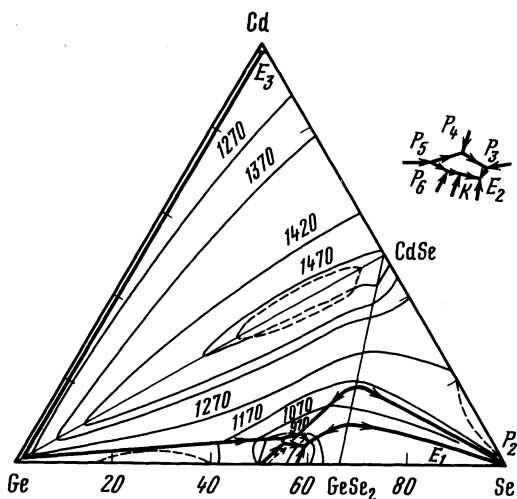
Исходные образцы отжигали при 770 и 870 К в течение соответственно 1100 и 1000 с. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [13].



Р и с. 4.4. Политермическое сечение GeSe-CdSe [13]

а - общий вид; б, в - фрагменты: 1 - ж + Ge; 2 - ж + Ge + β (GeSe); 3 - ж + β (GeSe); 4 - β (GeSe); 5 - β (GeSe) + α (GeSe); 6 - α (GeSe); 7 - α (GeSe) + A + (CdSe); 8 - A + Ge; 9 - A; 10 - A + β (GeSe); 11 - β (GeSe) + α (GeSe) + A; 12 - α (GeSe) + A; 13 - ж + A + Ge; 14 - (CdSe) + Ge + ж; 15 - (CdSe) + Ge; 16 - CdSe

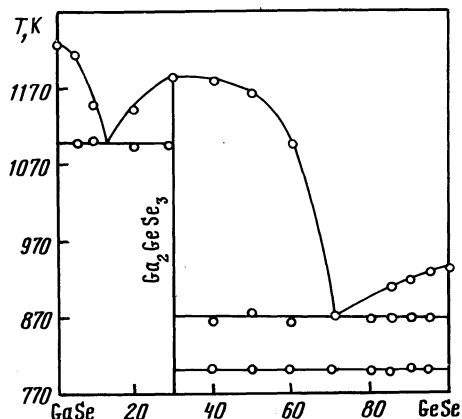
Р и с. 4.5. Поверхность
ликвидуса тройной системы
Ge-Cd-Se [13]



Система GeSe-GaSe

Результаты исследования системы GeSe-GaSe противоречивы. Согласно [14] диаграмма состояния системы рис. 4.6 эвтектического типа. Эвтектики содержат 30 и 87 % GaSe. В системе образуется соединение Ga_2GeSe_3 .

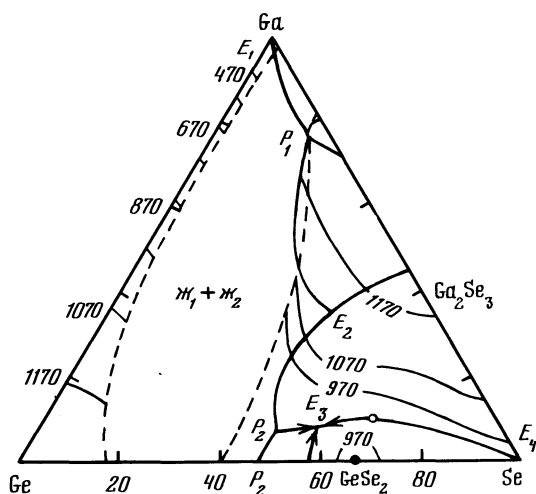
Согласно [15,16] система является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Ga-Se. Разрез пересекает две вторичные системы Ga_2Se_3 -GeSe₂-Ge (I) и Ga_2Se_3 -GaSe-Ge (II) и состоит из двух частей. Ликвидус части разреза, проходящего через систему I, состоит из ветвей первичной кристаллизации Ge и Ga_2Se_3 . Кристаллизация этих сплавов заканчивается при 823 К в результате невариантной реакции $\text{ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-GeSe} + \text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{Ge}$. Ликвидус части разреза, проходящего через систему II, в которой имеется тройная эвтектика, состоит из двух областей: $\text{ж} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$ и $\text{ж} + \delta(\text{GaSe})$. Сплавы этой части разреза кристаллизуются при температуре тройной эвтектики (1128 К), где затвердевают Ga_2Se_3 , Ge и $\delta(\text{GaSe})$ [15]. Область



Р и с. 4.6. Диаграмма состояния
системы GeSe-GaSe [14]

твёрдого раствора со стороны GaSe при комнатной температуре простирается до 5 % GeSe и достигает 6 % GeSe при 1128 К [15,16]. Предельная растворимость GaSe в GeSe составляет 5 % [17]. Согласно [18] в системе GeSe-GaSe имеется область расслаивания.

На поверхности ликвидуса тройной системы Ge-Ga-Se (рис. 4.7) имеется 6 полей первичной кристаллизации (Ge, Ga₂Se₃, GaSe, Ga₂Se₃, GeSe₂ и GeSe) [16]. Область расслаивания начинается от 3 % Se при 1193 К на стороне Ga-Se и продолжается до 17,5 % Se, а со стороны Ge-Se от 17 % Se при 1178 К до 40 % Se. От общего состава тройной системы 46,4 % кристаллизации компонентов происходит под расслаиванием. Наибольшую часть кристаллизационного поля занимает поле Ga₂Se₃. Линии P₁E₂E₂ и E₂E₃P₂ имеют максимумы соответственно при 1148 и 1173 К, являющиеся точками Ван Рейна и двойными эвтектиками на квазибинарных разрезах Ge-GaSe и Ge-Ga₂Se₃. Нонвариантные реакции в системе Ge-Ga-Se приведены в табл. 4.2 [16].



Р и с. 4.7. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Ga-Se [16]

Т а б л и ц а 4.2

Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-Ga-Se [16]

Обозначение	Т, К	Реакция
P ₁	833	Ж + GaSe ⇌ Ga ₂ Se + Ge
P ₂	873	Ж + GeSe ₂ ⇌ GeSe + Ge
E ₁	302	Ж ⇌ Ga ₂ Se + Ge + Ga
E ₂	603	Ж ⇌ Ga ₂ Se ₃ + GaSe + Ge
E ₃	778	Ж ⇌ Ga ₂ Se ₃ + GeSe + GeSe ₂
E ₄	493	Ж ⇌ Ga ₂ Se ₃ + GeSe ₂ + Se

Результаты по изучению поверхности ликвидуса тройной системы Ge-Ga-Se, приведенные в [16], несколько отличаются от результатов авторов [18].

Исходные образцы отжигали при 820-870 К в течение 100 ч [14,17] (при 720 К в течение 300 ч) [15].

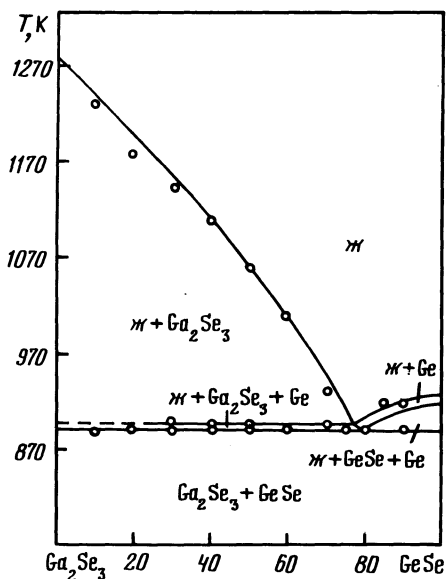
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [14-16,18].

Система GeSe-Ga₂Se₃

Система GeSe-Ga₂Se₃ является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Ga-Se (рис. 4.8) [18]. Минимум на кривой ликвидуса находится при 77 % GeSe и 897 К. Температура 897 К отвечает температуре тройной перитектики, а 901 К - пересечению эвтектической линии в тройной системе с разрезом GeSe-Ga₂Se₃.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [18].

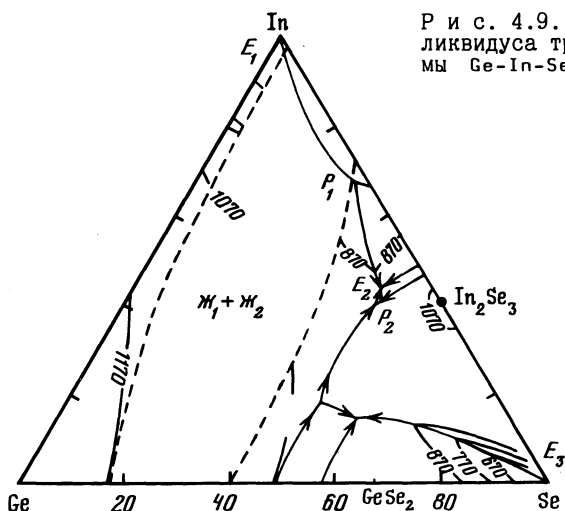
Р и с. 4.8. Политермическое сечение GeSe-Ga₂Se₃ [18]



Система GeSe-InSe

Растворимость GeSe в InSe при 720 К составляет 14 %, а при комнатной температуре - 11 % [19]. Твердые растворы на основе InSe являются полупроводниками n-типа.

На поверхности ликвидуса тройной системы Ge-In-Se (рис. 4.9) имеются 9 полей первичной кристаллизации (In₂Se, InSe, In₅Se₆, In₂Se₃, GeSe₂, GeSe, Ge, In и Se) и поле расслаивания [20]. Кривые моновариантного равновесия, разделяющие поля первичной кристаллизации, пересекаются в семи точках невариантных равновесий (табл. 4.3).



Р и с. 4.9. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-In-Se [20]

Т а б л и ц а 4.3

Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-In-Se [20]

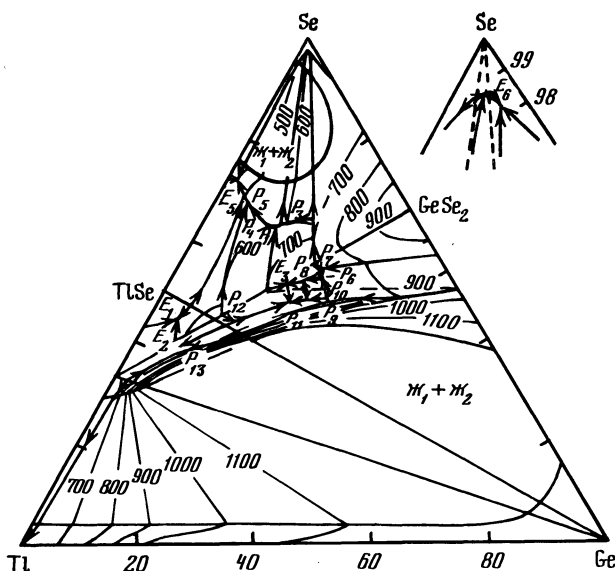
Обозначение	Реакция	Обозначение	Реакция
P _I	$\text{Ж} + \text{InSe} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{Se} + \text{Ge}$	E _I	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ge} + \text{In}_2\text{Se} + \text{In}$
P ₂	$\text{Ж} + \text{In}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons \text{In}_5\text{Se}_6 + \text{Ge}$	E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ge} + \text{InSe} + \text{In}_5\text{Se}_6$
P ₃	$\text{Ж} + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \text{GeSe} + \text{In}_2\text{Se}_3$	E ₃	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Se}$
		E ₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe} + \text{GeSe}_2$

Исходные образцы отжигали при 760 К в течение 860 ч [20]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [19, 20]

Система GeSe-Tl

Система GeSe-Tl является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Tl-Se [21], пересекающим стабильные сечения $\text{Tl}_2\text{Se-Ge}$ и $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-Ge}$. Первичная кристаллизация твердых растворов на основе Ge занимает всю область составов и в широком интервале происходит по монотектической реакции.

Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Tl-Se (рис. 4.10) состоит из 14 областей первичной кристаллизации фаз (поле первичной кристаллизации Tl вырождено) [21, 22]. В системе имеются две большие области расслаивания. Нонвариантные равновесия в указанной системе приведены в табл. 4.4.



Р и с. 4.10. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Tl-Se [21]

Изотермическое сечение тройной системы Ge-Tl-Se при 400 К построено авторами работы [21].

Исходные образцы отжигали при 430 и 470 К в зависимости от состава в течение 400-800 ч [22]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [21,22].

Система GeSe-TlSe

Система GeSe-TlSe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Tl-Se [23]. В системе образуется соединение Tl_2GeSe_3 , плавящееся конгруэнтно при 710 К, а также $TlGe_2Se_3$ и $TlGeSe_2$ плавящиеся инконгруэнтно соответственно при 710 и 650 К. На фазовой диаграмме наблюдаются области первичной кристаллизации как исходных и промежуточных фаз системы GeSe₂-TlSe, так и германия и γ -твердых растворов на основе Tl_4GeSe_4 .

Исходные образцы отжигали при температурах на 20-30 К ниже температур солидуса в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей [23].

Система GeSe - Tl_2Se

Система GeSe- Tl_2Se является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Tl-Se [21,24]. В системе образуется тройное соединение Tl_2GeSe_2 , плавящееся инконгруэнтно при 730 К. В широком интервале концентраций наблюдается первичная кристаллизация Ge.

Т а б л и ц а 4.4

Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-Tl-Se [21]

Обозначение	Т, К	Состав, % Тl, Ge	Реакция
E ₁	560	50; 5,5	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha + \gamma + \text{TlSe}$
E ₂	594	53,5; 8,0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{A} + \alpha + \gamma$
E ₃	625	28,6; 20,5	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C} + \text{D}$
E ₄	605	30,0; 22,5	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B} + \text{D}$
E ₅	460	26,0; 2,0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{E} + \text{Se}$
E ₆	473	0,9; 1,4	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{D} + \text{GeSe}_2 + \text{Se}$
E ₇	475	1; 0; 0,8	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{E} + \text{D} + \text{Se}$
P ₁	585	24,0; 13,0	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{E} + \text{C}$
P ₂	645	17,3; 18,6	$\text{ж} + \text{C} \rightleftharpoons \beta' + \text{D}$
P ₃	582	23,5; 13,6	$\text{ж} + \text{C} \rightleftharpoons \text{E} + \text{D}$
P ₄	510	26,2; 6,0	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \gamma + \text{E}$
P ₅	500	27,0; 5,0	$\text{ж} + \gamma \rightleftharpoons \text{TlSe} + \text{E}$
P ₆	750	21,0; 24,5	$\text{ж} + \text{B}' \rightleftharpoons \text{GeSe} + \text{C}$
P ₇	700	22,0; 25,5	$\text{ж} + \text{GeSe} \rightleftharpoons \text{C} + \text{F}$
P ₈	645	25,5; 22,7	$\text{ж} + \text{F} \rightleftharpoons \text{C} + \text{G}$
P ₉	723	29,5; 23,2	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{GeSe}$
P ₁₀	695	28,5; 23,0	$\text{ж} + \text{GeSe} \rightleftharpoons \text{A} + \text{F}$
P ₁₁	644	27,0; 25,5	$\text{ж} + \text{F} \rightleftharpoons \text{G} + \text{A}$
P ₁₂	610	41,8; 14,7	$\text{ж} + \gamma \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$
P ₁₃	608	53,4; 9,0	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \alpha + \text{A}$

П р и м е ч а н и е. α , β , β' и γ - твердые растворы на основе соответственно Tl_3Se , Ge , GeSe_2 , Tl_4GeSe_4 ; A - Tl_2GeSe_2 ; B - Tl_2GeSe_3 ; C - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$; D - TlGeSe_3 ; E - Tl_2GeSe_4 ; F - TlGe_2Se_3 ; G - TlGeSe_2 .

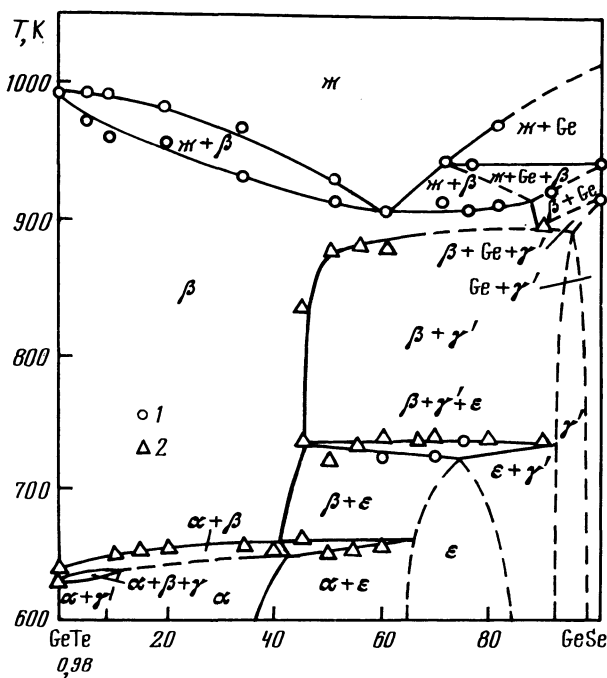
Исходные образцы отжигали при температурах на 20-50 К ниже температур солидуса в течение 400-800 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и ЭДС гальванических цепей [21, 24].

Система GeSe-U

В системе GeSe-U обнаружено соединение UGeSe , кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 3,933 \text{ \AA}$ и $c = 16,966 \text{ \AA}$ [25]. Соединение может быть синтезировано нагреванием стехиометрических количеств исходных компонентов при 1270 К в течение двух недель.

Система GeSe-GeTe

Система GeSe-GeTe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Se-Te (рис. 4.II) [26,27]. Кристаллизация сплавов в большей облас-



Р и с. 4.II. Политермическое сечение $\text{GeSe}-\text{Ge}_{0,98}\text{Te}$
 [27]: 1 - ДТА; 2 - дилатометрия

ти составов заканчивается образованием непрерывного ряда твердых растворов (β) между высокотемпературными модификациями GeTe и GeSe . Минимуму на кривой ликвидуса отвечает состав 40 % GeTe и 903 К [26] (38 % GeTe и 908 К [29]). В сплавах, богатых GeSe , β -твердый раствор образуется по перитектической реакции $\text{ж} + \text{Ge} \rightleftharpoons \beta$. Кристаллизация сплавов вблизи GeSe заканчивается образованием смеси $\beta + \text{Ge}$. Граница фазовых областей β и $\beta + \text{Ge}$ соответствует составам, которые отвечают пересечению разрезом $\text{Ge}_{0,98}\text{Te}-\text{GeSe}$ области гомогенности β -твердого раствора, насыщенного Ge . Низкотемпературная ромбическая γ' -модификация GeSe образуется по перитектоидной реакции в области температур 924-900 К. К GeSe примыкает область $\text{Ge} + \gamma'$, связанная с отклонением от стехиометрии в GeSe . В интервале температур 725-735 К по моновариантной перитектоидной реакции образуется ϵ -фаза ($\text{GeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$). Низкотемпературная ромбоэдрическая фаза α - GeTe образуется при 652-660 К по перитектоидной реакции $\beta + \epsilon \rightleftharpoons \alpha$ [27]. Температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ понижается при увеличении содержания GeTe [28].

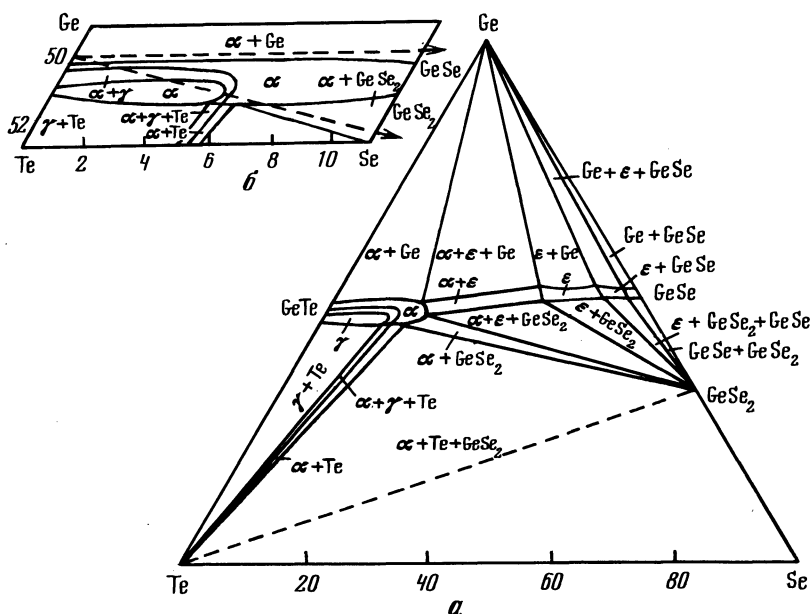
По данным [26, 27, 29-34] в системе образуется соединение $\text{GeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$, кристаллизующееся в гексагональной структуре и имеющее две политипные модификации с параметрами элементарной ячейки $a_1 = a_2 = 3,817 \text{ \AA}$ и $c_1 =$

$15,62 \text{ \AA}$ ($15,81 \text{ \AA}$), $c_2 = 46,87 \text{ \AA}$ ($46,95 \text{ \AA}$). Пикнометрическая плотность его равна $6,65 \text{ г/см}^3$. Указанное соединение является вырожденным полупроводником р-типа с шириной запрещенной зоны значительно менее $1,0 \text{ эВ}$. Его монокристаллы представляют собой чрезвычайно хрупкие гексагональные пластинки с металлическим блеском. Это соединение является единственным такого рода соединением в системах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [27].

Согласно [35] ударное сжатие смеси компонентов при различных начальных температурах $90-615 \text{ К}$ приводит к образованию тройного соединения GeSeTe .

Изотермическое сечение тройной системы $\text{Ge}-\text{Te}-\text{Se}$ при 570 К представлено на рис. 4.12. Внутри области твердых растворов на основе GeTe очерчены границы области существования α и γ -фаз. При увеличении содержания селена расширяется область существования α -фазы и уменьшается - γ -фазы.

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 500 ч , а затем при 570 К в течение 500 или 1000 ч [27,28,30,31]. Монокристаллические образцы $\text{GeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$ получали методом ХТР [33,34]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, дилатометрии, а также измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств [26-34].



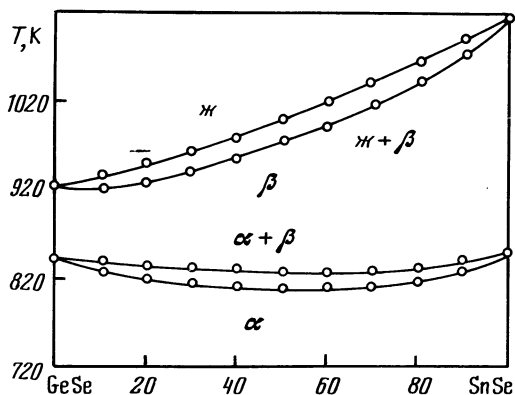
Р и с. 4.12. Изотермическое сечение тройной системы $\text{Ge}-\text{Te}-\text{Se}$ при 570 К (а) и область твердых растворов на основе GeTe (б) [30]

Система GeSe-SnSe

Диаграмма состояния системы GeSe-SnSe принадлежит к типу I по классификации Розебома (рис. 4.13) [36]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов с ромбической структурой в низкотемпературной области и кубической - в высокотемпературной. С увеличением содержания SnSe температура полиморфного превращения несколько понижается, а сам переход размывается с образованием области двухфазного равновесия.

Следует отметить, что построенная в работе [36] диаграмма состояния системы GeSe-SnSe не учитывает факт образования GeSe по перитектической реакции, а также неизоструктурность высокотемпературных модификаций GeSe и SnSe.

Р и с. 4.13. Диаграмма состояния системы GeSe-SnSe [36]

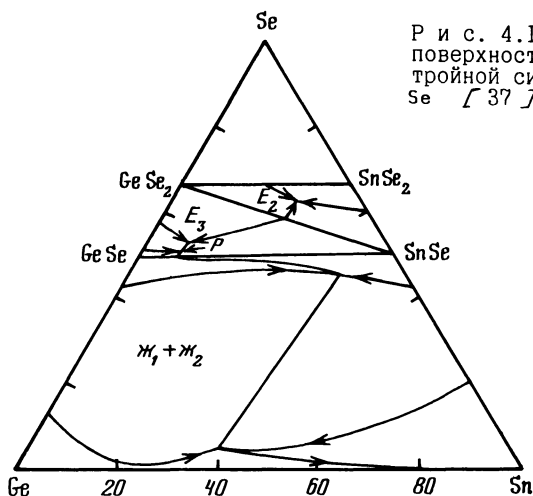


Во вторичной системе GeSe₂-SnSe₂-SnSe тройной системы Ge-Sn-Se (рис. 4.14) тройная эвтектика (E₂) кристаллизуется при 828 К, в подсистеме GeSe-GeSe₂-SnSe - при 838 К E₃, в подсистеме GeSe₂-SnSe₂-Se - при 493 К, а в подсистеме Ge-Sn-SnSe - практически вырождена [37, 38]. Перитектическое взаимодействие протекает при 938 К (P). Значительную часть концентрационного треугольника занимает область расслаивания [37].

Монокристаллы твердых растворов Ge_xSn_{1-x}Se получали путем медленного охлаждения расплавов в горизонтальной печи [36]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и инфракрасной спектроскопии [36, 37].

Система GeSe-SnTe

Растворимость GeSe в SnTe при 870 К достигает 40 %, при 670 К - 20 % [39, 40], а растворимость SnTe в GeSe при 700 К составляет 5 % [40]. Параметры элементарной ячейки и ширина запрещенной зоны в зависимости от состава в интервале 0-40 % GeSe изменяются линейно. Образцы, содержащие более 50 % GeSe, были либо двухфазными, либо имели ромбическую структуру, характерную для γ-GeSe [27].



Р и с. 4.14. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ge-Sn-Se [37].

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 24 дней (10 дней при содержании менее 10 % GeSe) [39] (при 670 и 700 К в течение 80 и 120 ч [40] и исследовали методом РФА.

Система GeSe-PbS

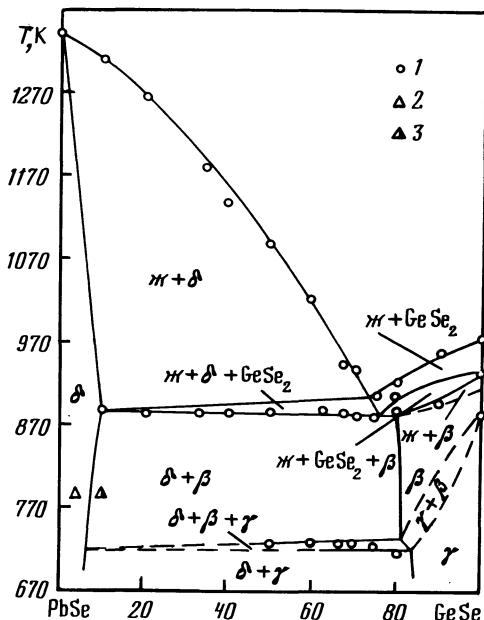
Растворимость GeSe в PbS при 810 К составляет 8 %, а растворимость PbS в GeSe при 770 К достигает 10 % [40]. Исходные образцы отжигали при 770 и 810 К в течение 80 ч и исследовали методом РФА.

Система GeSe-PbSe

Система GeSe-PbSe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Pb-Se (рис. 4.15) [26], которое пересекает два поля первичной кристаллизации: твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ (δ -фаза) и GeSe_2 . Первичная кристаллизация δ -твердого раствора заканчивается при 903-890 К, после чего кристаллизуется эвтектика $\delta + \text{GeSe}_2$. Область первичной кристаллизации GeSe_2 примыкает к трехфазной области, в которой происходит перитектическое взаимодействие $\text{ж} + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \beta$ (β -фаза - твердый раствор на основе высокотемпературной модификации GeSe). Кристаллизация сплавов в средней части разреза заканчивается невариантным равновесием $\text{ж} + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \delta + \beta$ при 890 К. Температура полиморфного превращения GeSe понижается по мере увеличения содержания PbSe. При температуре приблизительно 730 К происходит эвтектоидный распад β -твердого раствора с образованием γ -твердого раствора на основе низкотемпературной модификации GeSe и δ -твердого раствора на основе PbSe. Эвтектоидный распад протекает в небольшом температурном интервале благодаря наличию областей гомогенности соединений PbSe и GeSe. Состав эвтектоида близок к 80 % GeSe [26].

Р и с. 4.15. Политермическое сечение GeSe-PbSe [26]

I - ДТА; 2 - одно- и 3 - двух-
фазные образцы



Растворимость GeSe в PbSe не превышает 10 % при 790 К [26] (9 % при 750 К [40], 17 % при 770 К [41], 40 % при 900 К [42]), а растворимость PbSe в GeSe при 730 К - 20 % [26, 40].

Исходные образцы со стороны PbSe отжигали при 750 К [40] (770 К [41]), а со стороны GeSe при 730 К в течение соответственно 80 и 100 ч [40] (8-10 ч [41]) или при 900 К в течение трех недель [42]. Сплавы, в которых наблюдался эвтектоидный распад, отжигали при 720 К в течение трех месяцев [26]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением плотности [26].

Система GeSe-PbTe

Растворимость GeSe в PbTe при 870 К достигает 35 % [39]. Параметры элементарной ячейки и ширина запрещенной зоны в зависимости от состава в интервале 0-35 % GeSe изменяются линейно. При более высоком содержании GeSe образцы были либо двухфазными, либо имели ромбическую структуру, характерную для GeSe .

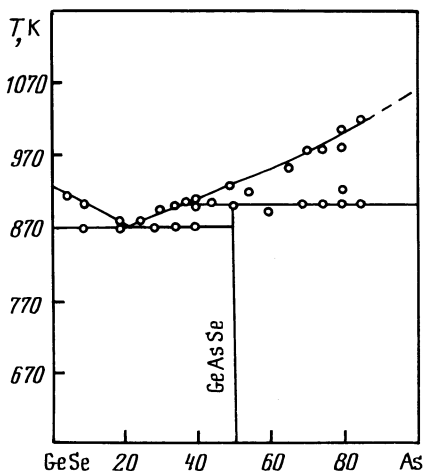
Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 21 дня и исследовали методом РФА [39].

Система GeSe-P

В тройной системе Ge-P-Se образуется соединение $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, существующее в стеклообразном состоянии и имеющее плотность 3,90 г/см³ [5].

Система GeSe-As

Диаграмма состояния системы GeSe-As представлена на рис. 4.16 [43]. Эвтектика содержит 23 % As и кристаллизуется при 873 К. При 903 К (890 К [45]) по перитектической реакции образуется соединение GeAsSe [43,44], кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,062 \text{ \AA}$, $b = 10,117 \text{ \AA}$, $c = 11,687 \text{ \AA}$ и рентгенографической плотностью $5,03 \text{ г/см}^3$ [45,46]. Растворимость GeSe в As достигает 21,5 %, причем концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки в области твердых растворов нелинейна [47].



Р и с. 4.16. Диаграмма состояния системы GeSe-As [43]

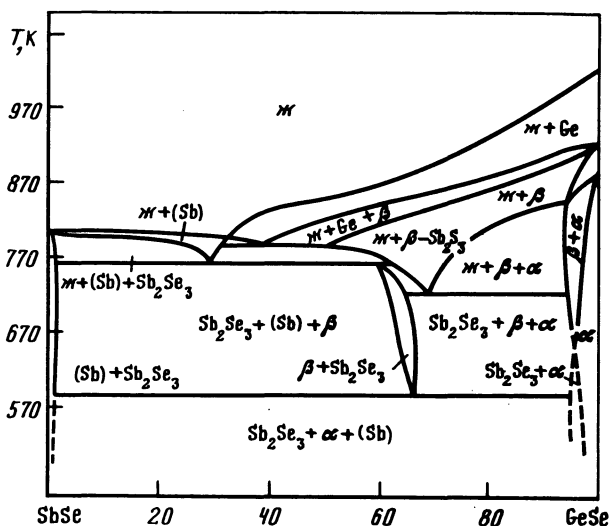
Часть поверхности ликвидуса тройной системы Ge-As-Se построена в [44]. В системе обнаружены соединения $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{Se}_6$, существующее в стеклообразном состоянии и имеющее плотность $4,40 \text{ г/см}^3$ [5], и GeAs_4Se , имеющее на термограммах два эндотермических эффекта при 918 и 1020 К и кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 12,37 \text{ \AA}$, $b = 6,57 \text{ \AA}$, $c = 3,59 \text{ \AA}$ и $\beta = 101^\circ$ [45]. Вблизи стороны Se-As возможно образование трех тройных эвтектик, что вызывает появление некристаллизующихся стекол в этой области [44].

Монокристаллы GeAsSe получали методом ХТР (носитель - J_2) [46] или взаимодействием GeSe и As при 850 К в течение 2 ч [45], а монокристаллы GeAs_4Se - взаимодействием исходных компонентов при 870 К в течение 12 ч [45]. Исходные образцы отжигали при 470-770 К в течение двух месяцев [44] (при 820-850 К в течение 110-160 ч [43]).

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности [5,43,44,47].

Система GeSe-SbSe

Система GeSe-SbSe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Sb-Se (рис. 4.17) [48]. Исходные образцы отжигали при 670-870 К в



Р и с. 4.17. Политермическое сечение GeSe-SbSe [48]

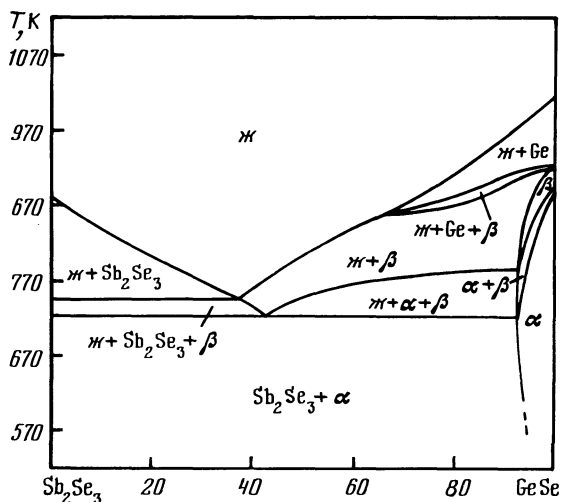
течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и дифференциальной сканирующей калориметрии [48].

Система GeSe-Sb₂Se₃

Результаты исследования системы GeSe-Sb₂Se₃ противоречивы: противоречия главным образом касаются вопроса существования тройного соединения в этой системе. Согласно [48] система является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Sb-Se, причем при температурах ниже 726 К в системе существует только и твердый раствор на основе GeSe (рис. 4.18).

По данным [49-51] диаграмма состояния системы эвтектического типа, причем неквазибинарность разреза может проявляться лишь при температурах выше 940 К в узкой области составов со стороны GeSe, когда в сплавах должен присутствовать германий и на диаграмме должна наблюдаться ветвь его первичной кристаллизации [49]. Эвтектика содержит 59 % GeSe и кристаллизуется при 700 К [49] (56 % GeSe и 718 К [50,51]). В системе образуется соединение Ge₄Sb₂Se₇, плавящееся инконгруэнтно при 781 К [49] (при 736 К [50,51]). Область существования соединения находится в интервале 56-92 % GeSe [50]. В области составов 66,7-83,3% GeSe обнаружены незначительные по величине термические эффекты при 550 и 614 К, относящиеся к полиморфному превращению Ge₄Sb₂Se₇ [49] (Ge₄Sb₂Se₇ претерпевает полиморфное превращение при 673 К [50]). Соединение Ge₄Sb₂Se₇ кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl с параметром элементарной ячейки $a = 5,655 \text{ \AA}$ [50].

Со стороны GeSe наблюдается термический эффект при 834 К, относящийся к реакции $\alpha\text{-GeSe} \rightleftharpoons \text{ж} + \beta\text{-GeSe}$. Температура полиморфного превра-



Р и с. 4.18. Политермическое сечение GeSe-Sb₂Se₃ [48]

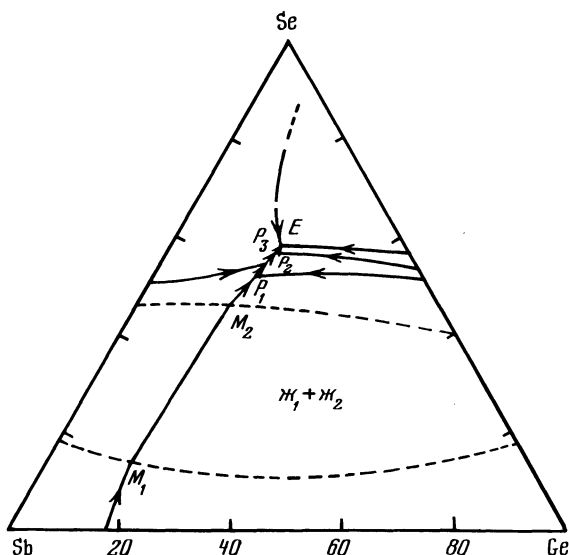
щения GeSe (938 K) при увеличении содержания Sb₂Se₃ от 0 до 10 % понижается до 834 K [49]. Природа термических эффектов при 633 K не выяснена [50]. По-видимому, при этой температуре происходит распад твердого раствора.

Растворимость GeSe в Sb₂Se₃ достигает 17 % при эвтектической температуре, а растворимость Sb₂Se₃ в GeSe составляет 6 % при 660 K [49] (8 % при 730 K [50]).

На поверхности ликвидуса тройной системы Ge-Sb-Se (рис. 4.19) имеется большая область расслаивания [48]. Тройная монотектическая реакция протекает при 839 K (линия M₁M₂). В системе протекают перитектические реакции при 789, 765 и 726 K и реакция эвтектического типа при 693 K. Высокотемпературная фаза β-GeSe проникает в тройную систему и дает монофазную область, сужающуюся при увеличении содержания Sb. При 586 K β-фаза разлагается по эвтектоидной реакции с образованием α'-GeSe. В твердом состоянии при 674 K в системе протекает перитектоидное превращение. В работе [48] приведены изотермические сечения тройной системы Ge-Sb-Se при температурах всех вышеуказанных неинвариантных равновесий.

Согласно [51] в подсистеме GeSe-GeSe₂-Sb₂Se₃ тройная эвтектика содержит 40 % GeSe, 31 % Sb₂Se₃ и 29 % GeSe₂ и кристаллизуется при 693 K, а тройная перитектика имеет состав 44 % GeSe, 26 % Sb₂Se₃ и 30 % GeSe₂ и температуру 711 K. В подсистеме GeSe₂-Sb₂Se₃-Se тройная эвтектика, по-видимому, является вырожденной.

Исходные образцы отжигали при 660 K в течение 1000 ч [49] (при 700 K в течение 200 ч при содержании Sb₂Se₃ более 40 % и при 710 и 610 K в течение соответственно 250 и 550 ч при содержании Sb₂Se₃ менее 40 % [50]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также измерением микротвердости и плотности [48-51].



Р и с. 4.19. Схема поверхности ликвидуса
тройной системы Ge-Sb-Se [48]

Система GeSe-BiSe

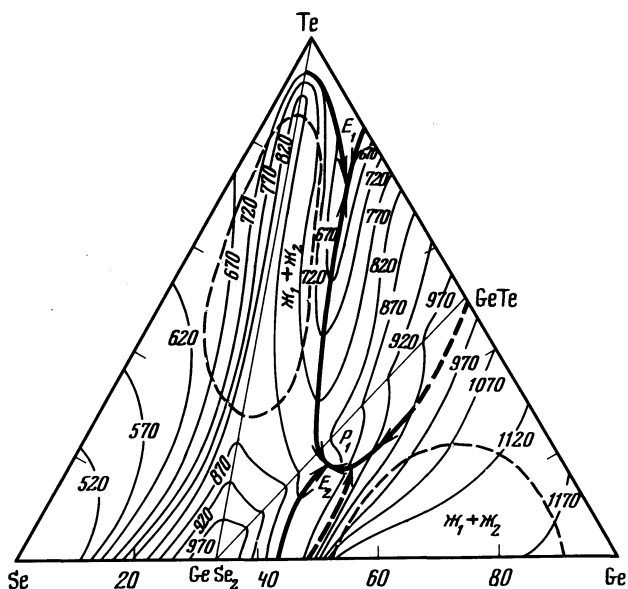
Растворимость GeSe в BiSe, определенная методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости, составляет 5 % при 720 К [52]. Исходные образцы отжигали при 520 и 720 К в течение соответственно 10 и 30 дней [52].

Система GeSe-Te

Система GeSe-Te является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Se-Te [53], которое делится квазибинарным сечением GeTe-GeSe₂ на две части с невариантными равновесиями при 787 К и 633 К. При 933 К протекает перитектическое превращение $\text{Ge} \rightleftharpoons \text{GeSe} + \text{ж}$.

Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Se-Te представлена на рис. 4.20 [53]. В подсистеме GeSe₂-Te-Se образуется широкая область твердых растворов. Тройные эвтектики в подсистемах GeTe-GeSe₂-Te и GeTe-GeSe-GeSe₂ кристаллизуются при 633 и 787 К и содержат соответственно 19 % Ge, 72 % Te, 9 % Se и 44 % Ge 18 % Te, 38 % Se. В подсистеме GeTe-GeSe - GeSe₂ имеется перитектическое взаимодействие при 908 К. Состав перитектической точки соответствует 48 % Ge, 18 % Te и 34 % Se. Пунктирными линиями на рис. 4.20 отмечены области расслаивания.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [53].



Р и с. 4.20. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Se-Te [53]

Система GeSe-J₂

В тройной системе Ge-J-Se обнаружены соединения GeSeJ₂ (температура плавления 443 К), Ge₂Se₃J₂ температура плавления 623 К и Ge₂SeJ₆ имеющие аналоги в химии кислородных соединений [54].

Система GeSe-Pt

В системе образуется соединение PtGeSe, которое кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,015 \text{ \AA}$, $b = 6,072 \text{ \AA}$, $c = 5,992 \text{ \AA}$ и имеет рентгенографическую плотность $10,52 \text{ г/см}^3$ [55]. Соединение может быть получено нагреванием смеси элементарных компонентов в области температур 870-1170 К.

Литература

1. Eisenmann B., Hansa J., Schäfer H. // Rev. chim. miner. 1984. Vol. 21, N 6. P. 817-823.
2. Eisenmann B., Hansa J., Schäfer H. // Rev. chim. miner. 1986. Vol. 23, N 1. P. 8-13.
3. Eisenmann B., Hansa J., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1985. Vol. 20, N 11. P. 1339-1346.
4. Довлетов К., Ташлиев К., Розьева К.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1977. Т. 13, № 6. С. 1092-1093.
5. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 19-21.
6. Suri D.K., Nagpal K.C., Ali S.Z. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1982. Vol. 20, N 7. P. 584-585.

7. Мовсум-заде А.А., Салаева З.Ю., Аллазов М.Р. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 7. С. 1705-1709.
8. Салаева З.Ю., Мовсум-заде А.А., Аллазов М.Р. // Азерб. хим. журн. 1983. № 6. С. 124-128.
9. Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Flahault J. // J. Less-Common Metals. 1985. Vol. 114, N 2. P. 273-289.
10. Миколайчук А.Г., Мороз В.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 8. С. 1265-1270.
11. Gorochov O // C.r. Acad. sci. 1968. Vol. C266. N 14. P. 1059-1062.
12. Салаева З.Ю., Мовсум-заде А.А., Аллазов М.Р. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 9. С. 1467-1471.
13. Один И.Н., Галиулин Э.А., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. Т. 30. № 1. С. 201-206.
14. Сидоров И.А., Магунов Р.Л., Заколюдяжная О.В., Ковалевская И.П. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22, № 5. С. 1430-1432.
15. Мовсум-заде А.А., Рустамов П.Г. // Исследования в области переработки минеральных ресурсов Азербайджана. Баку: Элм, 1977. С. 56-59.
16. Рустамов П.Г., Мовсум-заде А.А. // Азерб. хим. журн. 1975. № 5. С. 117-120.
17. Алиджанов М.А., Абдуллаев Г.Б., Довлетов К.О. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 9. С. 1586-1587.
18. Thiebault C., Guen L., Eholie R., Flahaut J. // Bull. Soc. chim. France. 1975. N 5/6, Pt. 1. P. 967-972.
19. Абдуллаев Г.Б., Алиджанов М.А., Довлетов К. // Азерб. хим. журн. 1984. № 3. С. 100-103.
20. Рустамов П.Г., Бабаева В.К. // Азерб. хим. журн. 1976. № 3. С. 75-79.
21. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 9. С. 2365-2371.
22. Туркина Е.Ю., Орлова Г.М. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 8. С. 2082-2085.
23. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 6, С. 1557-1562.
24. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А., Юсубов Ю.А., Гасанов Р.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 10. С. 1645-1648.
25. Zygmunt A. // Phys. status solidi. 1977. Vol. A43, N 2. P. 573-577.
26. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Жданова В.В., Сизов В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, № 12. С. 2103-2109.
27. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Радкевич О.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 1. С. 46-51.
28. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Радкевич О.В., Шелимова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 1. С. 33-37.
29. Bordas S., Geli M., Casas.Vazquez I. et al. // Thermochim. acta. 1980. Vol. 37, N 2. P. 197-207.
30. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 1. С. 28-32.
31. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г. и др. // Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 187-192.
32. Muir J.A., Beato V. // J. Less-Common. Metals. 1973. Vol. 33, N 3. P. 333-340.
33. Muir J.A., Cashman R.J. // J:Phys. Chem. Solids. 1967. Vol.28, N 6. 1009-1016.
34. Muir J.A., Cashman R.J. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1966. Vol. 11, N 1. P.34-35.
35. Шевцова Н.Н., Темницкий И.Н., Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 10. С. 2596-2598.

36. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Химинец В.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26, № 3. С. 761-764.
37. Baldé L., Legendre B., Khodadad P. // J. Chem. Res. Synop. 1979. N 5. P. 162-163.
38. Baldé L., Khodadad P. // C.r. Acad. sci. 1974. Vol. C278, N 4. P. 243-246.
39. Nikolić P.M. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. Vol. 16, N 8. P. 1075-1079.
40. Krebs H., Langner D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1964. Bd. 334, N 1/2. S. 37-49.
41. Керимов Я.К., Андреев Ю.В., Лаверко Е.Н., Будим Н.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № II. С. 1808-1811.
42. Nikolić P.M. // J.Phys.(Brit. J.Appl.Phys.). 1969. Vol. D2. N 3. P. 383-388.
43. Орлова Т.М., Кожина И.И., Ким Т.И. и др. // Вестн. ЛГУ. 1984. № 10. С. 117-119.
44. Виноградова Г.З., Дембовский С.А., Лужная Н.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 13, № 5. С. 1444-1450.
45. Pachali K.E., Ruska J., Thurn H. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 4. P. 991.
46. Hulliger F., Siergist T. // Mater. Res. Bull. 1981. Vol. 16, N 10. P. 1245-1251.
47. Krebs H., Grün K., Kallen D., Lippert W. // Z. anorg. und allg. 1961. Bd. 308, N 1/6. S. 200-211.
48. Bordas S., Clavaguera-Mora M.I. // Thermochim. acta. 1982. Vol. 56, N 2. P. 161-182.
49. Один И.Н., Господинов Г.Г., Новоселова А.В. // Вестн. МГУ. Химия. 1977. Т. 15, № 2. С. 167-170.
50. Орлова Г.М., Кожина И.И., Короленко В.Г. // Вестн. ЛГУ. 1973. № 4. С. 90-95.
51. Орлова Г.М., Мартынова Н.С., Хоменко А.В. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 2. С. 485-490.
52. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломеец Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 12. С. 2120-2124.
53. Bordas S., Geli M., Casas-Vazquez T. et al. // Thermochim. acta. 1980. Vol. 37, N 2. P. 197-207.
54. Дембовский С.А., Попова Н.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 1. С. 138-140.
55. Entner P., Parthé E. // Acta crystallogr. 1973. Vol. B29, N 8. P. 1557-1563.

Г л а в а 5

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ GeTe

Система GeTe-Li

В тройной системе Ge-Li-Te образуется соединение LiGeTe_2 , кристаллизующееся в триклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 7,255 \text{ \AA}$, $b = 9,132 \text{ \AA}$, $c = 11,340 \text{ \AA}$, $\alpha = 75,75^\circ$, $\beta = 77,11^\circ$, $\gamma = 70,77^\circ$ и рентгенографической плотностью $4,90 \text{ г/см}^3$ [1]. Указанное соединение получали взаимодействием Ge , Li_9Ge_4 и Te в атмосфере аргона при 720 К.

Система GeTe-Na

В тройной системе Ge-Na-Te образуется соединение $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Te}_{10}$, существующее в виде двух полиморфных модификаций [2,3]: триклинной с параметрами элементарной ячейки $a = 10,701 \text{ \AA}$, $b = 9,639 \text{ \AA}$, $c = 7,932 \text{ \AA}$, $\alpha = 67,9^\circ$, $\beta = 70,7^\circ$, $\gamma = 68,3^\circ$ и моноклинной структуры с параметрами $a = 14,128 \text{ \AA}$, $b = 12,938 \text{ \AA}$, $c = 15,028 \text{ \AA}$, $\beta = 92,71^\circ$. Рентгенографическая плотность $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Te}_{10}$ составляет $4,236 \text{ г/см}^3$. Указанное соединение получали взаимодействием элементарных компонентов в атмосфере аргона при 920 К.

Система GeTe-K

В тройной системе Ge-K-Te образуются соединения K_2GeTe_4 [4] и $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [5], кристаллизующиеся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 12,703 \text{ \AA}$, $b = 8,680 \text{ \AA}$, $c = 9,829 \text{ \AA}$, $\beta = 104,8^\circ$ и $a = 16,010 \text{ \AA}$, $b = 13,619 \text{ \AA}$, $c = 9,713 \text{ \AA}$, $\beta = 95,19^\circ$, рентгенографической и пикнометрической плотностью $4,19$ и $4,23 \text{ г/см}^3$, $3,61$ и $3,60 \text{ г/см}^3$. Соединение K_2GeTe_4 плавится при 678 К и может быть получено из элементарных компонентов при 770 К [4].

Система GeTe-Cs

В тройной системе Ge-Cs-Te образуется соединение Cs_4GeTe_6 , кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 17,845 \text{ \AA}$, $b = 13,981 \text{ \AA}$, $c = 7,867 \text{ \AA}$, $\beta = 101,6^\circ$ и рентгенографической плотностью $4,73 \text{ г/см}^3$ [6]. Указанное соединение получали сплавлением Ge, Te и ацетата цезия при 1170 К в корундовом тигле в атмосфере аргона.

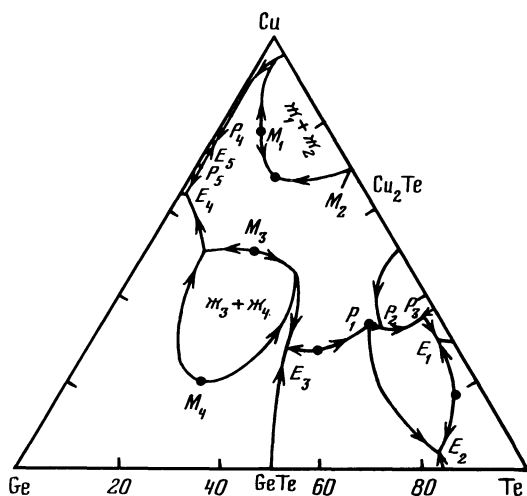
Система GeTe-Cu

Система GeTe-Cu является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Cu-Te, пересекающим поля первичной кристаллизации Cu, Ge, Cu_{2-x}Te и GeTe [7]. Максимальная растворимость Cu в GeTe при 823 К составляет 4,4% [8]. По данным электрических измерений растворимость Cu в $\text{Ge}_{0,975}\text{Te}$ при 670 К составляет $4,7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, а при 770 К - $5,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ [9]. В области существования низкотемпературной модификации GeTe растворимость Cu составляет приблизительно $5,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ (при 470 и 570 К).

В тройной системе Ge-Cu-Te (рис. 5.1) протекают следующие невариантные равновесия (табл. 5.1) [7].

Области твердых растворов на основе GeTe и Cu_2Te в тройной системе Ge-Cu-Te вытянуты вдоль разреза GeTe- Cu_2Te (рис. 5.2, 5.3) [10, 11].

По сечению "GeTe₂"- Cu_2Te в указанной тройной системе образуется соединение Cu_2GeTe_3 (A) [12-15], которое не обнаружено при изучении политермического сечения "GeTe₂"- Cu_2Te [16]. По данным [14] соеди-



Р и с. 5.1. Схема поверхности ликвидуса
тройной системы Ge-Cu-Te [7]

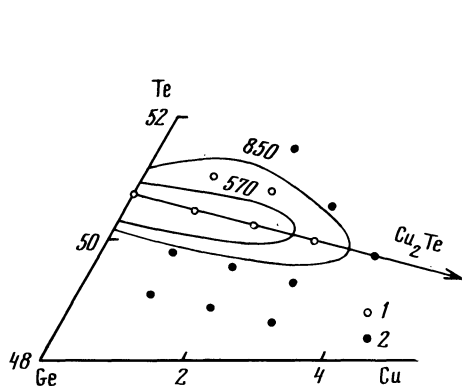
нение А плавится при 868 К (773 К [17], 765 К [13]) и кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита с параметром элементарной ячейки $a = 5,95 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,11 и 6,14 г/см³ [12,17] (в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,947 \text{ \AA}$, $c = 5,923 \text{ \AA}$ [13] и $a = 5,956 \text{ \AA}$, $c = 5,926 \text{ \AA}$ [14], рентгенографической и пикнометрической плотностью 6,13 и 5,95 г/см³ [14]).

Т а б л и ц а 5.1

Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-Cu-Te [7]

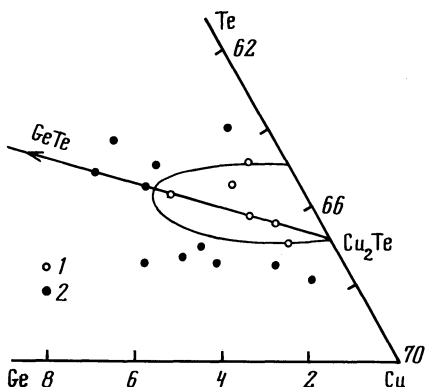
Обозначение	Т, К	Состав, % Ge, Cu	Реакция
E ₁	611	2,00; 30,66	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{A} + \text{CuTe} + \text{Te}$
E ₂	633	14,83; 3,33	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{A} + \beta\text{-GeTe} + \text{Te}$
E ₃	828	-	$\text{Ж} \rightleftharpoons \beta + \beta - \text{GeTe} + \text{Ge}$
E ₄	911	-	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ge} + \beta + \text{Ge}$
E ₅	1013	-	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ge} + \xi + \beta$
P ₁	773	13,66; 34,66	$\text{A} \rightleftharpoons \beta + \beta - \text{GeTe} +$
P ₂	768	11,33; 34,00	$\text{Ж} + \beta \rightleftharpoons \text{A} + \gamma - \text{Cu}_4\text{Te}_3$
P ₃	691	2,0; 36,00	$\text{Ж} + \gamma - \text{Cu}_4\text{Te}_3 \rightleftharpoons \text{A} + \text{CuTe}$
P ₄	1096	-	$\text{Ж} + \text{Cu} \rightleftharpoons \xi + \beta$

П р и м е ч а н и е. β - $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$; ξ - фаза в системе Cu-Ge; A - Cu_2GeTe_3 .



Р и с. 5.2. Область твердых растворов на основе GeTe в системе Ge-Cu-Te [10]

I - одно- и 2 - двухфазные образцы



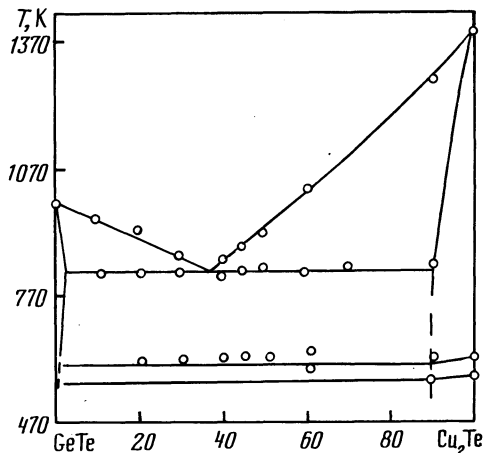
Р и с. 5.3. Область твердых растворов на основе Cu_2Te в системе Ge-Cu-Te [11]

I - одно- и 2 - двухфазные образцы

Исходные образцы отжигали при 870 (850 К) и 570 К в течение двух недель [10,11], или при 470, 570, 670, 770 и 870 К в течение соответственно 1200, 1000, 600, 500 и 100 ч [9], или при 820 К в течение 1000 ч [8]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [7-11].

Система $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$

Результаты исследования системы $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$ противоречивы. По данным [10,18] диаграмма состояния системы эвтектического типа (рис. 5.4). Эвтектика содержит 38 % Cu_2Te и кристаллизуется при 838 К [10] (843 К [18]). Растворимость GeTe в Cu_2Te при эвтектической температуре достигает 10-12 %, а растворимость Cu_2Te в GeTe - 5-6 % [10,18]. При



Р и с. 5.4. Диаграмма состояния системы $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$ [10]

понижении температуры растворимость Cu_2Te в GeTe понижается и при 820 К составляет 4 % [19]. Термические эффекты при 627 и 577 К соответствуют полиморфным превращениям Cu_2Te [10,18].

Согласно [7] система является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Cu-Te , так как состав Cu_{2-x}Te при температурах ниже температуры плавления изменяется в сторону увеличения содержания теллура. Поэтому сечение пересекает несколько трехфазных областей со стороны Cu_2Te в системе Ge-Cu-Te . На политермическом сечении наблюдаются полиморфные превращения Cu_{2-x}Te при 423, 523, 598, 623 и 693 К. Инвариантная линия при 828 К отвечает тройной эвтектике, а термические эффекты при 673 К - полиморфному превращению GeTe . Расплавы системы $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$ являются жидкими полупроводниками [20].

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение месяца [10] (при температурах ниже эвтектического превращения в течение более 250 ч [18]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [7,10,18].

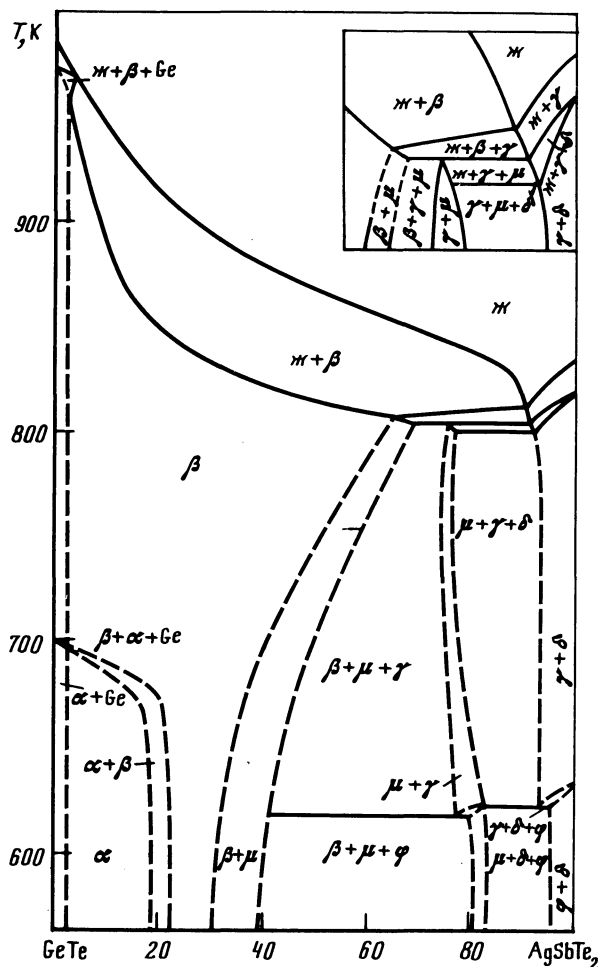
Система $\text{GeTe} - \text{"AgSbTe}_2\text{"}$

Система GeTe-AgSbTe_2 является неквазибинарным сечением четверной системы Ge-Ag-Sb-Te (рис. 5.5) [21,22], так как " AgSbTe_2 " (γ -фаза; формула соединения является условной, так как γ -фаза имеет переменный состав вблизи соотношения $2\text{Ag}_2\text{Te} \cdot 3\text{Sb}_2\text{Te}_3$) плавится инконгруэнтно и при 633 К распадается на Ag_2Te и Sb_2Te_3 . В системе первично выделяется γ -фаза и твердые растворы на основе $\nu\text{-GeTe}$ (ν -фаза). На политермическом сечении имеются линии вторичных выделений из жидкости $\nu + \gamma$ -фаз и $\delta(\text{Ag}_2\text{Te}) + \gamma$ -фаз. С участием жидкости протекают следующие превращения: перитектическая реакция при 809 К и эвтектическая - при 803 К [22].

Область твердых растворов на основе GeTe с ромбоэдрической решеткой простирается от 0 до 22 % " AgSbTe_2 " [21,23]. В этой области твердые растворы претерпевают полиморфное превращение, причем температура фазового перехода, происходящего практически без изменения объема, уменьшается при увеличении содержания " AgSbTe_2 " [24]. Начиная с 23 % " AgSbTe_2 " образцы имеют кристаллическую решетку типа NaCl , а при содержании более 30 % " AgSbTe_2 " наряду с основной ν -фазой выделяется μ -фаза ($\text{Ag}_8\text{Ge}_{1,1}\text{Te}_{5,9}$) [21,23]. Согласно [25] твердые растворы $(\text{GeTe})_{1-2x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ при $0,05 < x < 0,15$ являются фазой переменного состава, область гомогенности которых смещена от стехиометрического разреза в сторону избытка Te [25].

В работе [22] намечены области существования фаз в части системы $\text{GeTe-Ag}_2\text{Te-Sb}_2\text{Te}_3$ при 570 К.

Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 2230 ч (2000 ч [24]) и при 570 К в течение 2880 ч [21], или при 570 и 670 К в течение 2160 ч и при 770 К в течение 200 ч [22], или на протяжении 300-500 ч при температурах, составляющих две трети температур плавления [23].

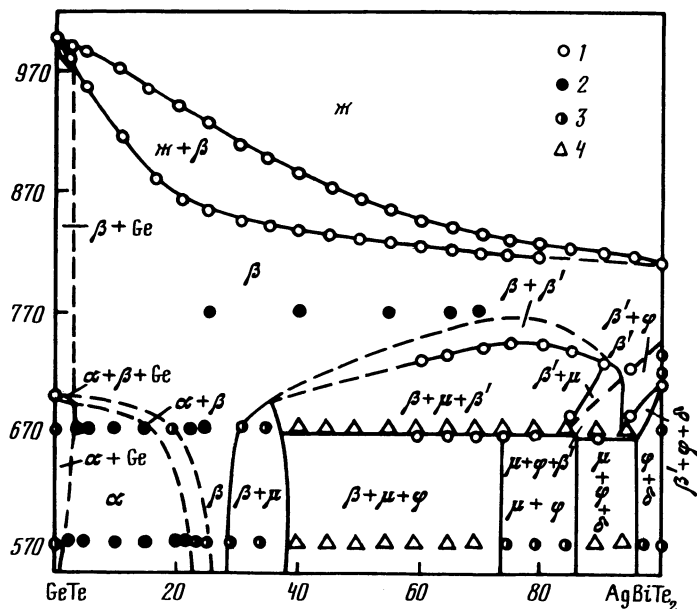


Р и с. 5.5. Политермическое сечение $\text{GeTe}-\text{AgSbTe}_2$ [22]

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, дилатометрии, а также измерением микротвердости, электро- и теплопроводности, термоЭДС и коэффициента Холла [21, 22, 24].

Система $\text{GeTe}-\text{AgBiTe}_2$

Диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{AgBiTe}_2$ принадлежит к типу I по классификации Розебома (рис. 5.6) [26, 27]. Высокотемпературная модификация GeTe образует с AgBiTe_2 непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа NaCl. В области 60-100 % GeTe распад β -твердых растворов начинается, по-видимому, с расслоения в твердом состоянии и последующего выпадения μ -фазы ($\text{Ag}_8\text{Ge}_{1,1}\text{Te}_{5,9}$). Об этом говорит наличие терми-



Р и с. 5.6. Диаграмма состояния системы GeTe-AgBiTe₂ [27]

I - нагревание; 2 - одно-, 3 - двух- и 4 - трехфазные образцы

ческих эффектов при 740 К - выше температуры распада AgBiTe₂. Фазы β и β' имеют одинаковую кристаллическую решетку типа NaCl и практически одинаковые значения параметров элементарных ячеек [27]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается превращение β' → μ + φ (φ = Bi₂Te₃), а поскольку в сплавах присутствует еще β-фаза, то превращение относится к невариантным. Распад твердых растворов в области 9-6 % GeTe начинается с выделения μ-фазы, а в области 5-0 % GeTe - с выделения φ-фазы. Со стороны GeTe наблюдается полиморфное превращение: при 570 К область существования α-фазы находится в пределах 100-78,6 % GeTe, β-фазы - 74-71 % GeTe. При закалке сплавов от 770 К получены практически однофазные образцы вплоть до состава 75 % AgBiTe₂, а твердые растворы в области 80-100 % AgBiTe₂ весьма неустойчивы.

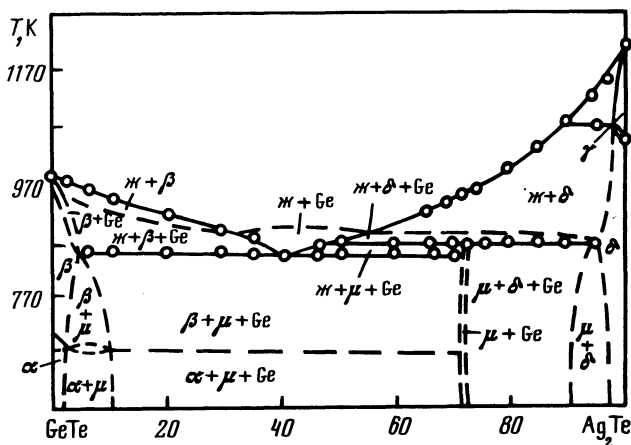
Согласно [25] твердые растворы (GeTe)_{1-2x}(AgBiTe₂)_x при 0,05 < x < 0,15 являются фазой переменного состава, область гомогенности которой смещена от стехиометрического разреза в сторону избытка Te.

В работе [27] намечены области существования фаз в части системы GeTe-Ag₂Te-Bi₂Te₃ при 570 К. Исходные образцы отжидали при 570 и 670 К в течение 2160 ч [27] (при 670 и 770 К в течение соответственно 500 и 200 ч [26]). Некоторые образцы отжидали при 720-770 К в течение 200 ч [27].

Система $\text{GeTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$

Система $\text{GeTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge}-\text{Ag}-\text{Te}$ (рис. 5.7) [22,27-29]. По данным [11] диаграмма состояния системы эвтектического типа, что менее вероятно. В системе образуется соединение $8\text{Ag}_2\text{Te} \cdot 3\text{GeTe}$, плавящееся инконгруэнтно при 883 К и являющееся, по-видимому, твердым раствором на основе Ag_8GeTe_6 (А) [27,29]. Эвтектика кристаллизуется при 863 К и содержит 40 % Ag_2Te . Пикнометрическая плотность образующегося соединения составляет $7,34 \text{ г/см}^3$ [29].

Области твердых растворов на основе исходных бинарных компонентов не превышают 2-3 %, причем твердые растворы на основе GeTe претерпевают одно, а твердые растворы на основе Ag_2Te - два полиморфных превращения - [29].

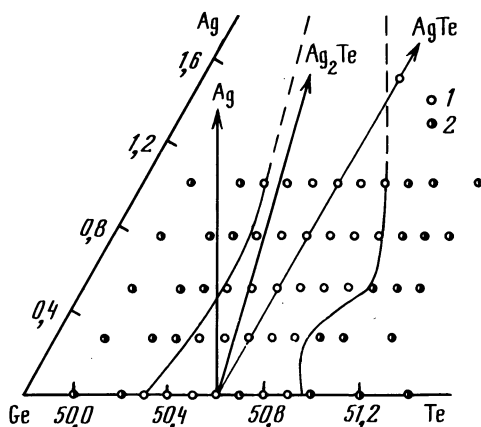


Р и с. 5.7. Политермическое сечение $\text{GeTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$ [22, 27-29]

По разрезу " GeTe_2 "- Ag_2Te тройной системы $\text{Ge}-\text{Ag}-\text{Te}$ образуется соединение А [30-32], плавящееся инконгруэнтно при 918 К [30,31] и претерпевающее фазовые превращения при 173,3, 223,6 и 245,3 К [32]. γ -А кристаллизуется в кубической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 11,570 \text{ \AA}$ [30,31] ($a = 11,566 \text{ \AA}$ [32,33]; $a = 11,58 \text{ \AA}$ [34]). По данным [35] соединение А кристаллизуется в ромбоэдрической (псевдокубической) решетке с параметрами $a = 8,176 \text{ \AA}$ и $\alpha = 60,0^\circ$. Рентгенографическая плотность А составляет $7,317 \text{ г/см}^2$ [32] ($7,28 \text{ г/см}^3$ [34], $7,29 \text{ г/см}^3$ [30], $7,307 \text{ г/см}^3$ [35]), пикнометрическая - $7,22 \text{ г/см}^3$ [30,32] ($7,20 \text{ г/см}^3$ [34]).

Согласно [15] по разрезу " GeTe_2 "- Ag_2Te образуется соединение Ag_2GeTe_3 , плавящееся при 603 К, имеющее плотность $5,12 \text{ г/см}^3$ и ширину запрещенной зоны 0,25 эВ, которое в работе [28] не обнаружено.

Триангуляцию тройной системы Ge-Ag-Te при 298 К определяет соединение A [28]. Область твердых растворов на основе GeTe ориентирована в направлении разреза GeTe-Ag₂Te, причем при содержании Ag до 0,25 % свойства сплавов изменяются иначе, чем при большем количестве Ag (рис. 5.8) [36]. По разрезу GeTe-AgTe твердых растворов на основе GeTe не обнаружено [37].



Р и с. 5.8. Область гомогенности на основе GeTe в системе Ge-Ag-Te при 820 К [36]

I - одно- и 2 - двухфазные образцы

Монокристаллы A получали методом ХТР (носитель - иод) [32].

Исходные образцы отжигали при 570 и 670 К в течение 2160 ч и при 720-770 К в течение 200 ч [22,27] (при 670 К в течение 720 ч [29]; при 820 К в течение 300 ч [36]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, локального рентгеновского спектрального анализа, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [18,22,27,28,30,36].

Система GeTe-Au

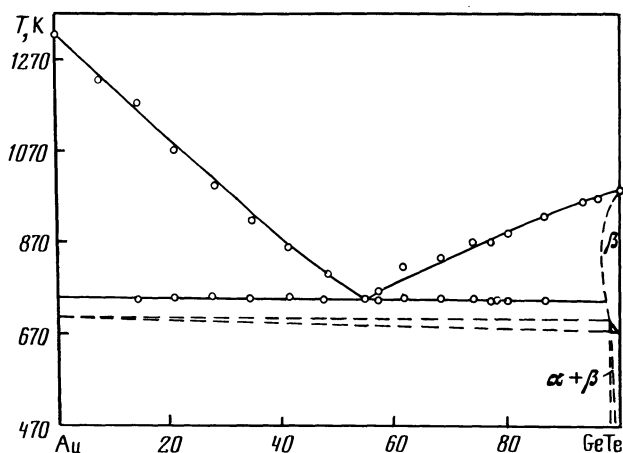
Диаграмма состояния системы GeTe-Au (рис. 5.9) эвтектического типа [38]. Эвтектика содержит 46,66 % Au и кристаллизуется при 753 К. Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 6000 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [38].

Система GeTe-AuTe₂

Диаграмма состояния системы GeTe-AuTe (рис. 5.10) эвтектического типа [38]. Эвтектика содержит 40 % GeTe и кристаллизуется при 673 К. Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 6000 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [38].

Система GeTe-Ba

В тройной системе Ge-Ba-Te образуется соединение Ba₂Ge₂Te₅, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячей-

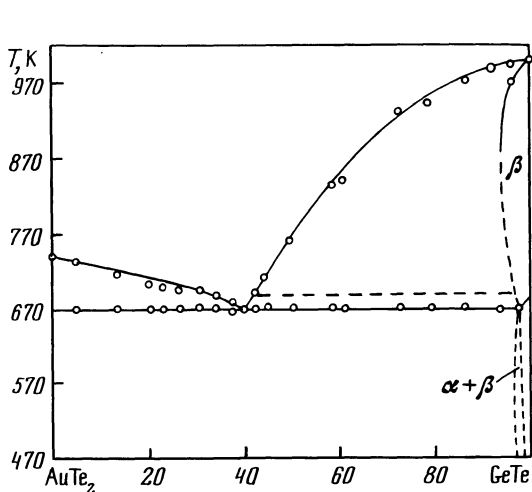


Р и с. 5.9. Диаграмма состояния системы GeTe-Au
[38]

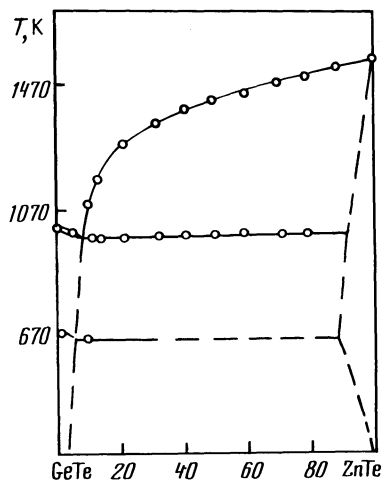
ки $a = 13,3975 \text{ \AA}$, $b = 9,1773 \text{ \AA}$, $c = 9,9503 \text{ \AA}$, рентгенографической плотностью $5,74 \text{ г/см}^3$ и пикнометрической - $5,76 \text{ г/см}^3$.

Система GeTe-ZnTe

Диаграмма состояния системы GeTe-ZnTe (рис. 5.II) эвтектического типа [40-42]. Эвтектика кристаллизуется при 978 К. Характер взаимодействия низкотемпературной модификации GeTe с ZnTe описывается диаграммой состояния эвтектоидного типа. Эвтектоидное превращение протека-



Р и с. 5.I0. Диаграмма состояния
системы GeTe-AuTe₂ [38]



Р и с. 5.II. Диаграмма состоя-
ния системы GeTe-ZnTe
[40,41]

ет при 653 К. Максимальная взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 5 % [41]. При 500 К в GeTe растворяется 2 % ZnTe, а при 800 К - 2,5 % ZnTe [43].

Исходные образцы отжигали при 800, 700, 600 и 500 К в течение соответственно 200, 400, 600 и 800 ч [43]. Система исследована с помощью ДТА, РФА и МСА [40-43].

Система GeTe-CdTe

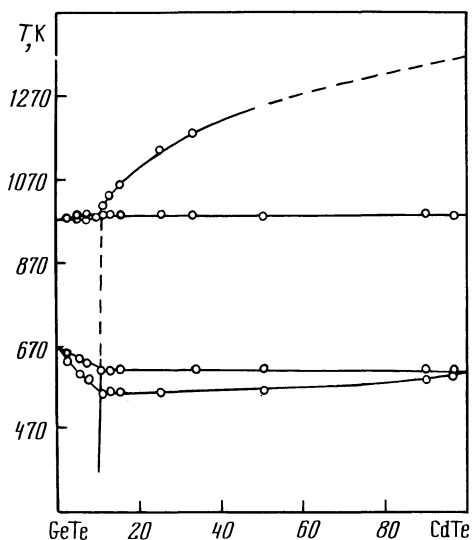
Результаты исследования системы противоречивы. По данным [44] диаграмма состояния системы GeTe-CdTe (рис. 5.12) перитектического типа (перитектическая реакция при 997 К). В системе обнаружены две области твердых растворов α и β , прилегающих к GeTe и ограниченных составом $\text{CdGe}_9\text{Te}_{10}$. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ осуществляется при 623 К для сплава $\text{CdGe}_9\text{Te}_{10}$, ограничивающего область твердых растворов.

Согласно [40-42] система принадлежит к эвтектическому типу. Эвтектика кристаллизуется при 973 К. Растворимость CdTe в GeTe при 500 и 800 К равна соответственно 2 и 3 % [43].

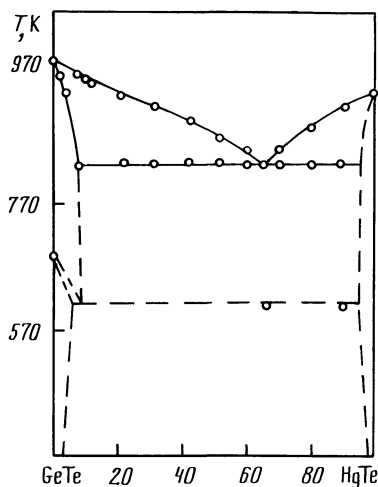
Исходные образцы отжигали при 800, 700, 600 и 500 К в течение соответственно 200, 400, 600 и 800 ч [43]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [40-44].

Система GeTe-HgTe

Диаграмма состояния системы эвтектического типа (рис. 5.13) [40-42]. Эвтектика кристаллизуется при 833 К. Система характеризуется наличием



Р и с. 5.12. Диаграмма состояния системы GeTe-CdTe [44]



Р и с. 5.13. Диаграмма состояния системы GeTe-HgTe [40-42]

эвтектоидного превращения при 613 К. Взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 4 % [41]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [40-42].

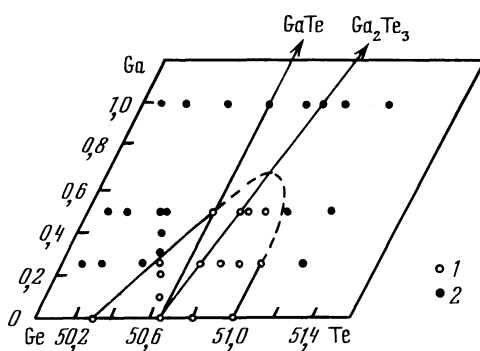
Система GeTe-Ga

Система GeTe-Ga является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Ga-Te [45-47]. Нонвариантное равновесие при 973 К отвечает перитектическому, а при 913 К - эвтектическому взаимодействию в системе Ge-Ga-Te [47]. В системе образуется соединение GaGeTe (А), плавящееся инконгруэнтно при 1073 К и кристаллизующееся в ромбоэдрической структуре с параметрами элементарной ячейки (в гексагональной записи) $a = 4,048 \text{ \AA}$, $c = 34,731 \text{ \AA}$ [47, 48]. Рентгенографическая плотность А равна $5,46 \text{ г/см}^3$, а пикнометрическая - $5,3 \text{ г/см}^3$ [47]. Соединение состава Ga_2GeTe в системе не обнаружено [45, 46].

Область твердых растворов на основе GeTe в тройной системе Ge-Ga-Te (рис. 5.14) вытянута вдоль разреза GeTe-Ga₂Te₃ [49-51]. В области твердого раствора сохраняется ромбоэдрическая структура GeTe при небольшом возрастании угла ромбоэдричности α и незначительном уменьшении объема элементарной ячейки [50].

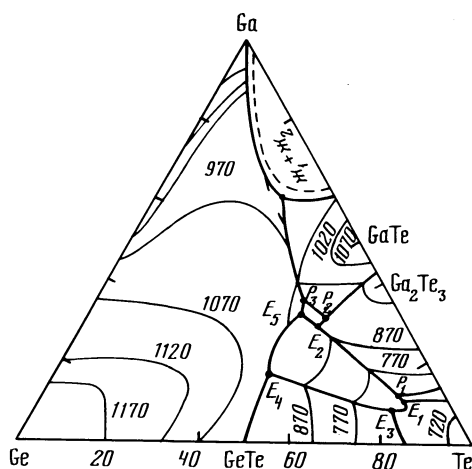
Р и с. 5.14. Область твердых растворов на основе GeTe в системе Ge-Ga-Te при 820 К [51]

I - одно- и 2 - двухфазные образцы



Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Ga-Te (рис. 5.15) состоит из 10 полей первичной кристаллизации фаз Ga, Ge, Te, GeTe, Ga₃Te₂, GaTe, Ga₂Te₃, GaGeTe₂ (B) и Ga₂GeTe₃ (C) [45]. Поле первичной кристаллизации Ga вырождено. Небольшую часть концентрационного треугольника занимает область расслаивания. Нонвариантные равновесия в системе Ga-Ga-Te приведены в табл. 5.2. Нонвариантные равновесия, приведенные в работе [47], несколько отличаются от указанных выше. Соединение А получали из элементарных компонентов при 1150 К [48].

Исходные образцы отжигали при 910 К в течение 1-4 недель [47] (при 870 К в течение 200 ч [49]; при 520, 670, 770 и 870 К [50]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микро-твердости и термоэлектрических свойств [45-47, 49-51].



Р и с. 5.15. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Ga-Te [45]

Т а б л и ц а 5.2

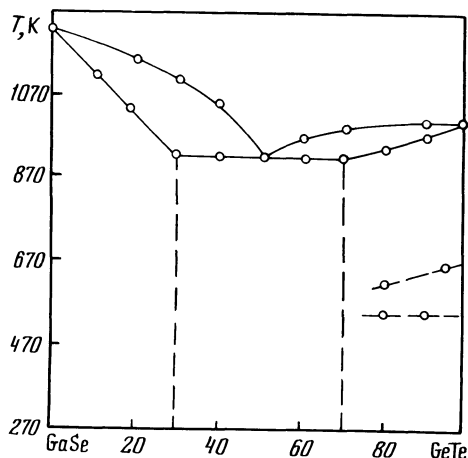
Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-Ga-Te [45]

Обозначение	Т, К	Состав, % Ga, Ge	Реакция
E ₁	593	11; 9	$Ж \rightleftharpoons В + GaTe_3 + Te$
E ₂	873	28; 20	$Ж \rightleftharpoons В + С + Ga_2Te_3$
E ₃	573	8; 13	$Ж \rightleftharpoons В + GeTe + Te$
E ₄	903	18; 36	$Ж \rightleftharpoons В + GeTe + Ge$
E ₅	893	32; 22	$Ж \rightleftharpoons В + С + Ge$
P ₁	723	12; 11	$Ж + Ga_2Te_3 \rightleftharpoons В + GaTe_3$
P ₂	913	30; 18	$Ж + GaTe \rightleftharpoons С + Ga_2Te_3$
P ₃	953	37; 19	$Ж + GaTe \rightleftharpoons С + Ge$
P ₄	903	61; 12	$Ж + GaTe \rightleftharpoons Ge + Ga_2Te_3$

Система GeTe-GaSe

Диаграмма состояния системы GeTe-GaSe (рис. 5.16) эвтектического типа [52]. Эвтектика содержит 50 % GeTe. Взаимная растворимость исходных компонентов при эвтектической температуре достигает 30 %. Термические эффекты в твердом состоянии соответствуют полиморфному превращению твердых растворов на основе GeTe. Система исследована методами ДТА и РФА [52].

Р и с. 5.16. Диаграмма состояния системы GeTe-GaSe [52]



Система GeTe-GaTe

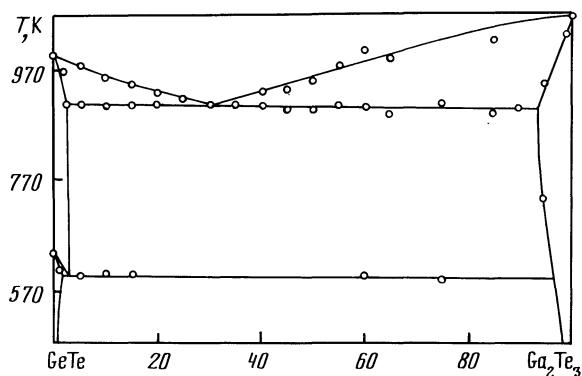
Согласно [45,53] в системе GeTe-GaTe образуются соединения GaGeTe_2 (плавится конгруэнтно) и Ga_2GeTe_3 (плавится инконгруэнтно) [45, 53-55], кристаллизующиеся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 4,02 \text{ \AA}$, $c = 16,82 \text{ \AA}$ [54] и $a = 4,05 \text{ \AA}$, $c = 16,87 \text{ \AA}$. По данным [56] указанных соединений в системе не существует. Эвтектики содержат 38 и 58 % GaTe и кристаллизуются соответственно при 883 и 963 К [45,53].

Более поздние исследования показали [47,56], что система GeTe-GaTe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Ga-Te . Нонвариантные равновесия при 993 и 973 К отвечают перитектическим, а при 913 К - эвтектическому взаимодействию в системе Ge-Ga-Te . Растворимость GaTe в GeTe незначительна [50] (по данным [45,53,57] - достигает 6-7 %, а GeTe в GaTe не превышает 2 % [53]).

Исходные образцы отжигали при 910 К в течение 1-4 недель [47] (при 470 К в течение 200 ч [55]). Монокристаллы GaGeTe_2 и Ga_2GeTe_3 получали методом Бриджмена [54]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости, плотности, термоэлектрических свойств, скорости распространения ультразвука и коэффициента поглощения [45,47,50,55,57].

Система $\text{GeTe-Ga}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{GeTe-Ga}_2\text{Te}_3$ (рис. 5.17) эвтектического типа [49]. Эвтектика содержит 30% Ga_2Te_3 и кристаллизуется при 909 К [49] (26 % Ga_2Te_3 и 933 К [47,56]; 30 % Ga_2Te_3 и 903 К [58]). При введении Ga_2Te_3 в GeTe температура полиморфного превращения понижается до 593 К [49] до 598 К [58]. Растворимость Ga_2Te_3 в GeTe при 870 К достигает 2 %, а при 520 К уменьшается до 1 % [49] (дости-



Р и с. 5.17. Диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ [49]

гает 5 % [57]; не превышает 0,5 % [58]), а растворимость GeTe в Ga_2Te_3 при 870 К достигает 5 % и уменьшается до 2 % при 520 К [49].

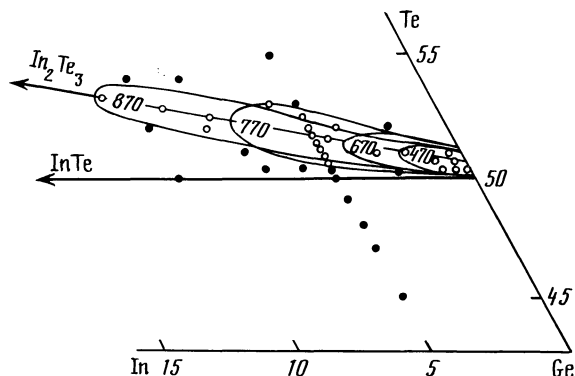
Исходные образцы отжигали при 870, 770, 670 и 520 К [49] (при 910 К в течение 1-4 недель [47]; при 570 К в течение 480 ч [58]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро-твердости и термоэлектрических свойств [47, 49, 56, 58].

Система $\text{GeTe}-\text{In}$

Система $\text{GeTe}-\text{In}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge}-\text{In}-\text{Te}$ [46, 59]. Соединение состава In_2GeTe не обнаружено.

Область твердых растворов на основе GeTe в тройной системе $\text{Ge}-\text{In}-\text{Te}$ (рис. 5.18) располагается вдоль разреза $\text{GeTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ [60-62] и ее ширина лежит в пределах 2 % Te [60].

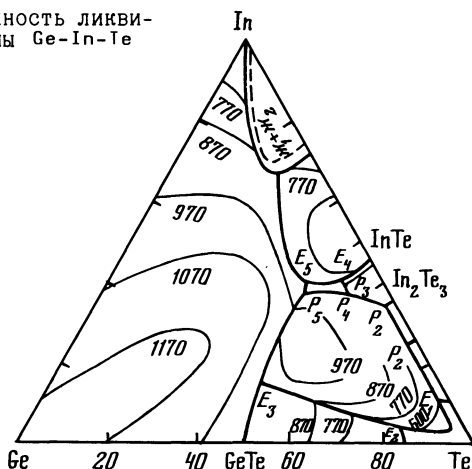
Поверхность ликвидуса тройной системы $\text{Ge}-\text{In}-\text{Te}$ (рис. 5.19) состоит из 12 полей первичной кристаллизации фаз Ge , Te , In , GeTe , In_9Te_7 , InTe , In_3Te_4 , In_2Te_3 , In_3Te_5 , In_2Te_5 , InGeTe_2 (A) и In_2GeTe_3 (B) [59]. Вблизи In имеется область расслаивания, примыкающая к системе $\text{In}-\text{Te}$. Наибольшую площадь занимает поле первичной кристаллизации Ge . Нонвариантные равновесия в системе $\text{Ge}-\text{In}-\text{Te}$ приведены в табл. 5.3.



Р и с. 5.18. Область твердых растворов на основе GeTe в системе $\text{Ge}-\text{In}-\text{Te}$ при 470, 670, 770 и 870 К [60]

I - одно- и 2-фазные образцы

Р и с. 5.19. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-In-Te [59]



Т а б л и ц а 5.3

Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-In-Te [59]

Обозначение	Т, К	Состав, % In, Ge	Реакция
E ₁	623	10; 2	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{A} + \text{In}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$
E ₂	603	4; 14	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{A} + \text{GeTe} + \text{Te}$
E ₃	903	15; 38	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{A} + \text{GeTe} + \text{Ge}$
E ₄	803	39; 9	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{B} + \text{In}_2\text{Te}_3 + \text{InTe}$
E ₅	673	39; 17	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{B} + \text{InTe} + \text{Ge}$
E ₆	423	99; 0,5	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{In} + \text{Ge} + \text{In}_9\text{Te}_7$
P ₁	873	34; 2	$\text{ж} + \text{In}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons \text{A} + \text{In}_3\text{Te}_5$
P ₂	693	24; 2	$\text{ж} + \text{In}_3\text{Te}_5 \rightleftharpoons \text{A} + \text{In}_2\text{Te}_5$
P ₃	813	39; 8	$\text{ж} + \text{In}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons \text{B} + \text{In}_3\text{Te}_4$
P ₄	823	36; 9	$\text{ж} + \text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{In}_2\text{Te}_3$
P ₅	703	36; 18	$\text{ж} + \text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{Ge}$
P ₆	703	66; 9	$\text{ж} + \text{InTe} \rightleftharpoons \text{In}_9\text{Te}_7 + \text{Ge}$

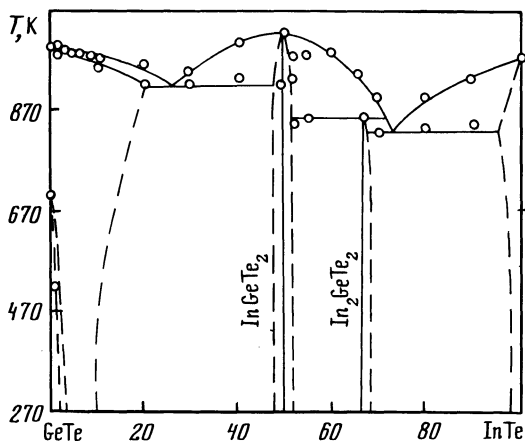
Изотермическое сечение тройной системы Ge-In-Te в области GeTe-In₂Te₃-InTe-Ge при 670 К приведено в работе [63].

Исходные образцы отжигали при 470 К в течение 200 ч [59] (при 470, 670, 770 и 870 К в течение соответственно 1000, 600, 250 и 200 ч [60]; при 470, 570 и 820 К в течение соответственно 500, 500 и 200 ч [62]; при 670 К в течение четырех дней [63]).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, термоЭДС и электропроводности [46, 59-63].

Система GeTe-InTe

Диаграмма состояния системы GeTe-InTe представлена на рис. 5.20 [59,64]. Растворимость InTe в GeTe достигает 15 % [64,65] и уменьшается при комнатной температуре до 10 % [57,59] 8 % при 670 К [63], а растворимость GeTe в InTe при комнатной температуре не превышает 3 % [59] (10 % [64]; 5 % при 670 К [63]). Характер концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки для твердых растворов на основе α - и β -GeTe существенно различен. Согласно [65,66] при увеличении содержания InTe в системе появляется In_2Te_3 .



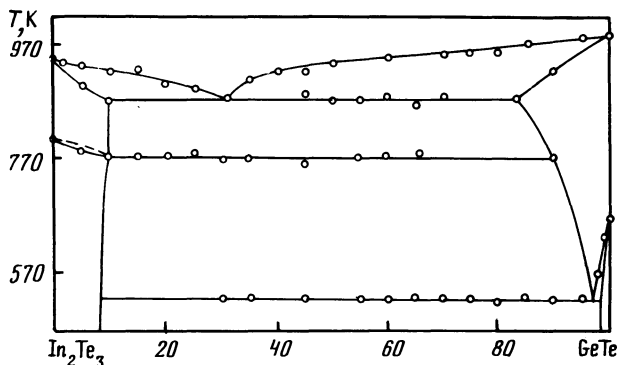
Р и с. 5.20. Диаграмма состояния системы GeTe-InTe [59,64]

В системе GeTe-InTe образуются соединения InGeTe_2 (плавится конгруэнтно) и In_2GeTe_3 (плавится инконгруэнтно при 853 К [59,64]), кристаллизующиеся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки соответственно 6,02 и 6,06 Å [54]. Монокристаллы InGeTe_2 и In_2GeTe_3 получали методом Бриджмена.

Исходные образцы отжигали при 470 К в течение 200 ч [59] при 870 К в течение 200 ч [67]; при 670 К в течение четырех дней [63]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости, плотности, электропроводности и термоЭДС [57,59,63,65,67].

Система GeTe-In₂Te₃

Диаграмма состояния системы GeTe-In₂Te₃ (рис. 5.21) эвтектического типа [68,69]. Эвтектика содержит 30 % GeTe и кристаллизуется при 885 К [68] (29 % и 888 К [69]). Добавление GeTe к In_2Te_3 снижает температуру фазового превращения с 803 К для In_2Te_3 до 773 К при содержании 10 % GeTe. Эвтектоидный распад протекает при 773 К [68,69]. Введение In_2Te_3 понижает температуру фазового превращения GeTe до 528 К (493 К [69]). Эвтектоидная точка со стороны GeTe отвечает составу 5 % In_2Te_3 [68].



Р и с. 5.21. Диаграмма состояния системы $\text{GeTe-In}_2\text{Te}_3$ [68]

Растворимость In_2Te_3 в GeTe составляет 15 % при 870 К (56 % при эвтектической температуре [69]), 5 % при 530 К и 2 % (5 % [69]) при 470 К, а растворимость GeTe в In_2Te_3 достигает 10 % при 870 К и 8 % при 670 К [68].

Данные работ [68,69] находятся в противоречии с результатами работы [59], поэтому поверхность ликвидуса тройной системы нуждается в дополнительном исследовании.

Исходные образцы отжигали при 470, 670, 770 и 870 К [68] при 470 К [69]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, термоэдс, электро- и теплопроводности [68,69].

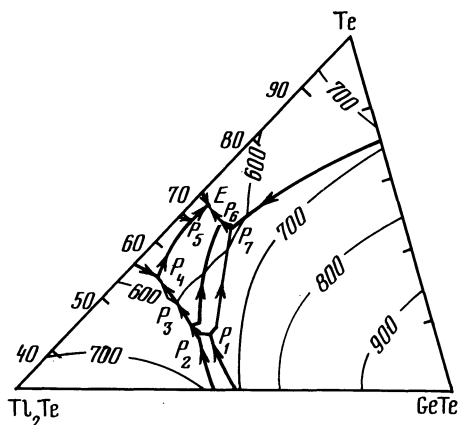
Система GeTe-Tl

Система GeTe-Tl является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Tl-Te [70]. Большую часть сечения занимает область расслаивания.

В работе [70] построена также поверхность ликвидуса и изотермическое сечение при 500 К тройной взаимной системы $\text{GeTe} + 2\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{Te} - \text{Ge}$, являющейся частью тройной системы Ge-Tl-Te . Поверхность ликвидуса полностью охвачена областью первичной кристаллизации Ge , которая в широком интервале концентраций протекает по монотектической реакции. Растворимость на основе всех фаз ниже 550 К практически отсутствует.

Поверхность ликвидуса тройной системы $\text{GeTe-Tl}_2\text{Te-Te}$ (рис. 5.22) и ее изотермическое сечение при 298 К изучены в работе [71]. Нонвариантные равновесия в указанной системе приведены в табл. 5.4.

В тройной системе Ge-Tl-Te обнаружено соединение $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (С) [72,73], которое плавится при 663 К [72] и кристаллизуется в триклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 9,4706 \text{ \AA}$, $b = 9,7140 \text{ \AA}$, $c = 10,3890 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,387^\circ$, $\beta = 97,270^\circ$, $\gamma = 100,789^\circ$ [73], рентгенографической плотностью $7,62 \text{ г/см}^3$ [73] и пикнометрической - $7,61 \text{ г/см}^3$ [72]. Согласно данным [70,71] в тройной систе-



Р и с. 5.22. Поверхность ликви-
дуса системы $\text{GeTe}-\text{Te}_2\text{Ge}-\text{Te}$
[71]

Т а б л и ц а 5.4

Нонвариантные равновесия в системе $\text{GeTe}-\text{Te}_2\text{Ge}-\text{Te}$ [71]

Обозначение	Т, К	Состав, % Te_2Ge	Реакция
Е	485	30; 2	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{A} + \text{Te}_2\text{Ge} + \text{GeTe}$
P_1	645	35; 17	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{B} + \delta_2$
P_2	638	37; 15	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \delta_2 + \delta_1$
P_3	628	37; 13	$\text{ж} + \gamma \rightleftharpoons \text{A} + \delta_1$
P_4	530	40; 5	$\text{ж} + \delta_1 \rightleftharpoons \text{A} + \text{TeTe}$
P_5	500	33; 2	$\text{ж} + \text{TeTe} \rightleftharpoons \text{A} + \text{Te}$
P_6	527	28; 6	$\text{ж} + \text{GeTe} \rightleftharpoons \text{A} + \text{Te}$
P_7	593	27; 8	$\text{ж} + \text{GeTe} \rightleftharpoons \gamma + \text{Te}$

П р и м е ч а н и е. δ и δ' - твердые растворы на основе соответст-
венно GeTe и Te_2Ge ; γ - тройное соединение; А - Te_2GeTe_3 ; В - $\text{B}-$
 Te_2GeTe_2 .

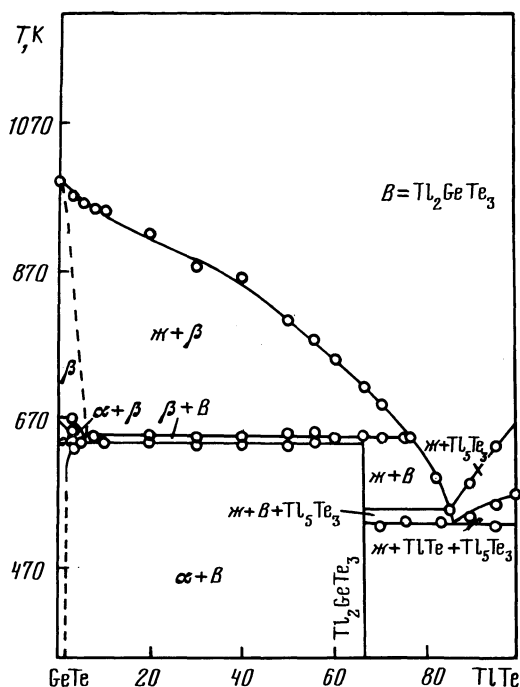
ме $\text{Ge}-\text{Te}-\text{Te}$ нет соединения С, однако авторы работы [73] считают,
что соединение В [70, 71] идентично соединению С.

Исходные образцы отжигали при температурах на 20-50 К ниже темпера-
тур солидуса в течение 400-600 ч [70, 71]. Сплавы, предназначенные
для исследования методом ЭДС, дополнительно отжигали при 320 К в тече-
ние 500 ч [71]. Соединение С синтезировали из элементарных компонен-
тов при 770 К в течение нескольких дней [72, 73]. Система исследована
методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и ЭДС концент-
рационных цепей [70-72].

Система GeTe-TlTe

Система GeTe-TlTe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Te-Tl (рис. 5.23) [74]. В системе образуется соединение Tl_2GeTe_3 , плавящееся инконгруэнтно при 651 К и кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,13 \text{ \AA}$, $b = 12,02 \text{ \AA}$, $c = 8,48 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,82 и 6,95 г/см³. Существование соединения $TlGeTe_2$ [75,76] не доказано [74]. При 641 К происходит фазовое превращение твердых растворов на основе GeTe. Со стороны TlTe при 548 К протекает перитектическая реакция с образованием Tl_5Te_3 , а при 538 К кристаллизуется тройная эвтектика.

Р и с. 5.23. Политермическое сечение GeTe-TlTe [74]

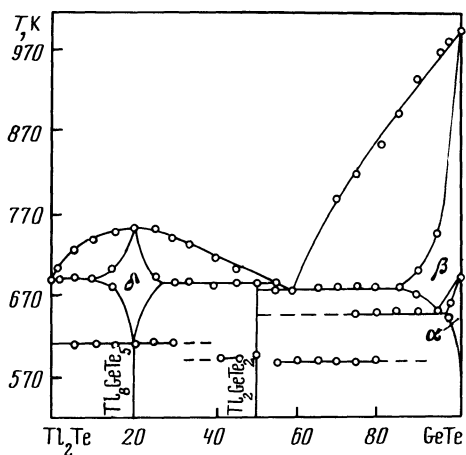


Растворимость TlTe в GeTe достигает 6 % при комнатной температуре [75] (не превышает 3 % [57]).

Исходные образцы отжигали при 470 К в течение 8 дней [74] (при температурах ниже температуры солидуса в течение 600 ч [76]). Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости, электропроводности, термоЭДС и ЭДС концентрационных цепей [74-76].

Система GeTe-Tl₂Te

Диаграмма состояния системы GeTe-Tl₂Te (рис. 5.24) эвтектического типа [70,76]. В системе образуются соединения Tl_8GeTe_5 А (плавится



Р и с. 5.24. Диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{Te}_2\text{Ge}$ [70,76]

конгруэнтно при 753 К) и Te_2GeTe_2 В (плавится инконгруэнтно при 690 К). На основе А и GeTe существуют ограниченные области твердых растворов.

Со стороны Te_2Ge эвтектика вырождена, а со стороны GeTe содержит 60 % GeTe и кристаллизуется при 683 К. Точка перитектики находится при 57 % GeTe. Соединения А и В имеют полиморфные превращения соответственно при 613 и 598 К. Соединение А кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 12,4 \text{ \AA}$.

Исходные образцы отжигали при температурах на 30-50 К ниже температур солидуса в течение 400 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением концентрационных цепей [70,76].

Системы $\text{GeTe}-\text{Te}_2\text{Ge}_3$ (Te_5Te_3)

Системы $\text{GeTe}-\text{Te}_2\text{Ge}_3-\text{Te}_5\text{Te}_3$ являются неквазибинарными сечениями тройной системы $\text{Ge}-\text{Te}-\text{Te}$ [71].

Исходные образцы отжигали при температурах на 20-30 К ниже температур солидуса в течение 600 ч. Сплавы, предназначенные для исследования методом ЭДС, отжигали дополнительно при 320 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей [71].

Система $\text{GeTe}-\text{ScTe}$

Растворимость ScTe в GeTe при 770 К достигает 5 % [77]. Замещение атомов Ge атомами Sc приводит к существенному уменьшению степени ромбоэдрического искажения структуры α -GeTe и к понижению температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при содержании 5 % ScTe температура фазового перехода составляет 553 К.

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 700 ч. Система исследована методами РФА, МСА, дилатометрии и измерения электрофизических свойств.

Система GeTe-SmTe

Диаграмма состояния системы GeTe-SmTe представлена на рис. 5.25 [78]. В системе образуется соединение $\text{Sm}_5\text{Ge}_2\text{Te}_7$, плавящееся инконгруэнтно при 1020 К. Состав вырожденной перитектики соответствует 8 % SmTe. При 1020 К в GeTe растворяется 8 %, а при комнатной температуре - 3 % SmTe.

Исходные образцы отжигали при 700-800 К в течение 240-300 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [78].

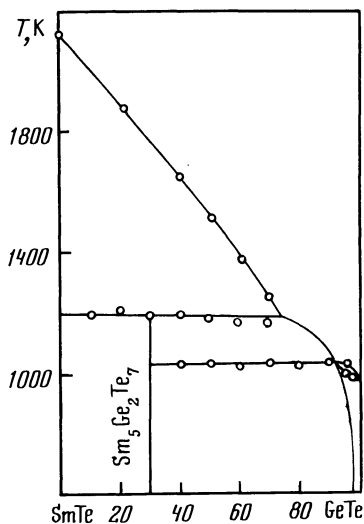
Система GeTe-Sm₂Te₃

Диаграмма состояния системы GeTe-Sm₂Te₃ представлена на рис. 5.26 [78]. В системе образуется соединение Sm_2GeTe_4 , плавящееся инконгруэнтно при 1100 К. Эвтектика содержит 12 % Sm₂Te₃ и кристаллизуется при 920 К. При 920 К в GeTe растворяется 2 % Sm₂Te₃.

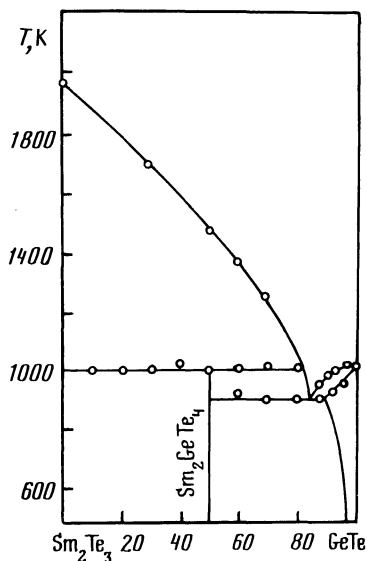
Исходные образцы отжигали при 1000 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [78].

Система GeTe-YbTe

Диаграмма состояния системы GeTe-YbTe (рис. 5.27) эвтектического типа [79]. Эвтектика содержит 47 % YbTe и кристаллизуется при 923 К. При эвтектической температуре в GeTe растворяется 20 %, а при комнатной - 15 % YbTe. В области твердых растворов параметр элементарной ячейки в зависимости от состава изменяется линейно.

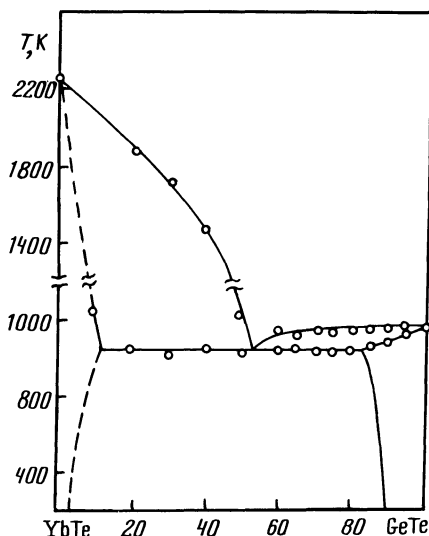


Р и с. 5.25. Диаграмма состояния системы GeTe-SmTe [78]



Р и с. 5.26. Диаграмма состояния системы GeTe-Sm₂Te₃ [78]

Р и с. 5.27. Диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{YbTe}$ [79]



Исходные образцы отжигали при 820 К в течение 340 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и измерением микротвердости [79].

Система $\text{GeTe}-\text{U}$

В системе $\text{GeTe}-\text{U}$ образуется соединение UGeTe , кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,110 \text{ \AA}$ и $c = 17,599 \text{ \AA}$ [80]. Указанное соединение может быть синтезировано нагреванием стехиометрических количеств исходных компонентов при 1170 К в течение двух недель.

Система $\text{GeTe}-\text{GeAs}$

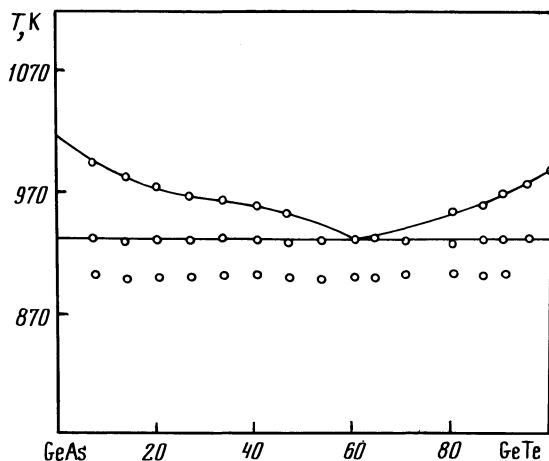
Диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{GeAs}$ (рис. 5.28) эвтектического типа [81]. Эвтектика кристаллизуется при 935 К и содержит 60 % GeTe . При 905 К проявляются слабые термические эффекты, которые обусловлены наличием тройной перитектики в подсистеме $\text{GeTe}-\text{GeAs}-\text{GeAs}_2$.

Исходные образцы отжигали при 620 К в течение двух недель. Система исследована методами ДТА и РФА [81].

Система $\text{GeTe}-\text{GeAs}_2$

Система $\text{GeTe}-\text{GeAs}_2$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge}-\text{As}-\text{Te}$, поскольку в средней области составов первично кристаллизуется GeAs [81]. На сечении имеются три термические площадки при 905, 933 и 976 К. Четвертая серия термических эффектов обнаруживается при 824 К и обусловлена наличием тройной перитектики. Исходные образцы отжигали при 620 К в течение двух недель. Система исследована методами ДТА и РФА [81].

Р и с. 5.28. Диаграмма состояния системы GeTe-GeAs [81]

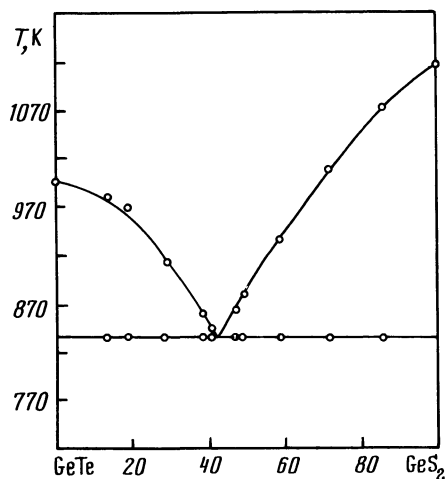


Система GeTe-GeS₂

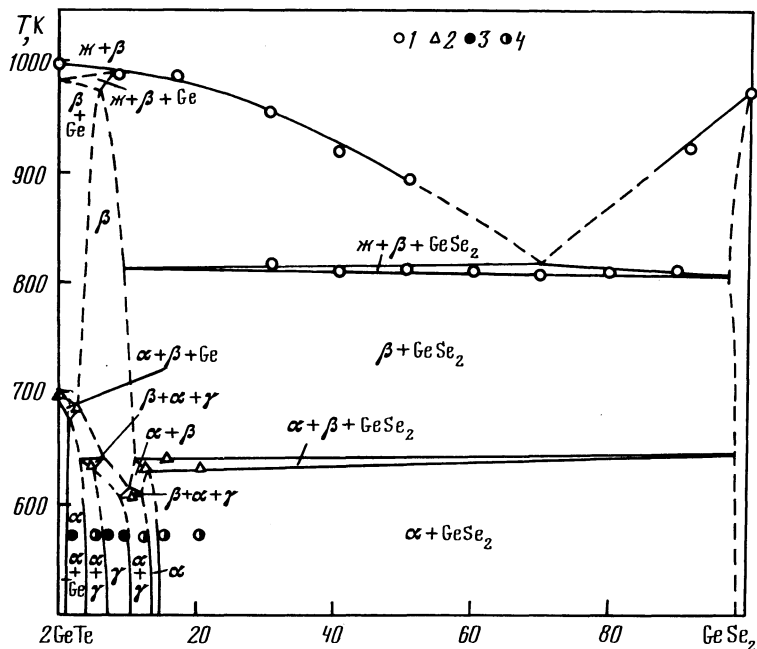
Диаграмма состояния системы GeTe-GeS₂ (рис. 5.29) эвтектического типа [82,83]. Эвтектика содержит 44 % GeS₂ и кристаллизуется при 833 К. Твердых растворов на основе исходных компонентов не обнаружено [82]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [82].

Система GeTe-GeSe₂

Система GeTe-GeSe₂ является неквазибинарным разрезом тройной системы Ge-Se-Te (рис. 5.30) [84] (согласно [85] диаграмма состояния эвтектического типа). По данным РФА разрез дважды пересекает область существования ромбоэдрической α -фазы.



Р и с. 5.29. Диаграмма состояния системы GeTe-GeS₂ [82]



Р и с. 5.30. Политермическое сечение $2\text{GeTe}-\text{GeSe}_2$ [84]

1 - ДТА; 2 - дилатометрия; 3 - одно- и 4 - двухфазные образцы

Из изотермического сечения тройной системы $\text{Ge}-\text{Se}-\text{Te}$ при 570 К следует, что при увеличении содержания Se наблюдается петлеобразное "выклинивание" γ -фазы и стабилизация α -модификации, обусловленная подобием межатомного взаимодействия и координации атомов в структуре α - GeTe и тройном соединении $\text{GeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$ (ϵ), в равновесии с которым находится твердый раствор на основе GeTe .

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 800 ч, а затем при 570 К в течение 1000 ч [84]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также с помощью дилатометрии и измерения электрофизических свойств [84,85].

Система $\text{GeTe}-\text{SnSe}$

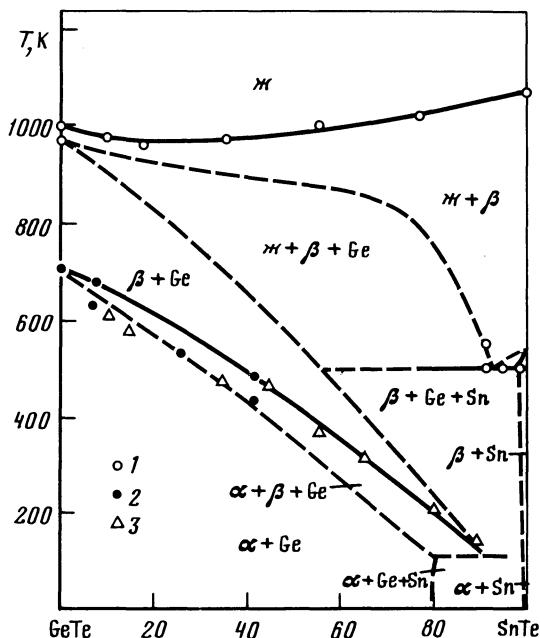
Растворимость SnSe в GeTe при 650-690 К достигает 40 % (20 % при 820 К [87]), а растворимость GeTe в SnSe - 20 % [86,87].

Исходные образцы отжигали при 650-690 К в течение 90-100 ч [86] (при 750 и 770 К в течение соответственно 100 и 50 ч [87]) и исследовали методом РФА.

Система GeTe-SnTe

Систему GeTe-SnTe можно считать в первом приближении квазибинарной, как это было принято в [88]. При высоких температурах в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов [86,88-90]. Более поздние исследования показали [91], что сплавы стехиометрического разреза $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ не являются однофазными и в зависимости от состава содержат выделения либо германия ($0 < x < 0,8$), либо олова с небольшим количеством германия ($0,92 < x < 0,97$), т.е. система GeTe-SnTe является неквазибинарной в связи с отклонением от стехиометрии в SnTe и GeTe. Сплавы стехиометрического разреза лежат за пределами области гомогенности твердого раствора $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$.

Разрез GeTe-SnTe (рис. 5.31) пересекает одно поле первичной кристаллизации β -твердого раствора $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ [91]. Температура моновариантной реакции $\text{ж} \rightleftharpoons \beta + \text{Ge}$ понижается по мере увеличения содержания Sn в твердом растворе. Со стороны GeTe кристаллизация сплавов заканчивается образованием смеси $\beta + \text{Ge}$, а со стороны SnTe - образованием смеси $\beta + \text{Ge} + \text{Sn}$ при 500 К. В области низких температур твердые растворы имеют ромбоэдрическую, а в области высоких - кубическую структуру [86,88-92]. Температура полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ понижается при увеличении содержания SnTe [90,91]. В стехиометрических сплавах $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ протекает в присутствии германия и в большинстве случаев через трехфазную область $(\alpha + \beta + \text{Ge})$ [91]. С понижением температуры протяженность областей $\beta + \text{Ge}$ и $\beta + \text{Ge} + \text{Sn}$ уменьшается и при температуре ниже 100 К β -фаза исчезает полностью,



Р и с. 5.31. Политермическое сечение GeTe-SnTe

1 - [88], 2 - [91],
3 - [90]

а основными фазовыми полями, по-видимому, становятся области $\alpha + \text{Ge}$ и $\alpha + \text{Ge} + \text{Sn}$.

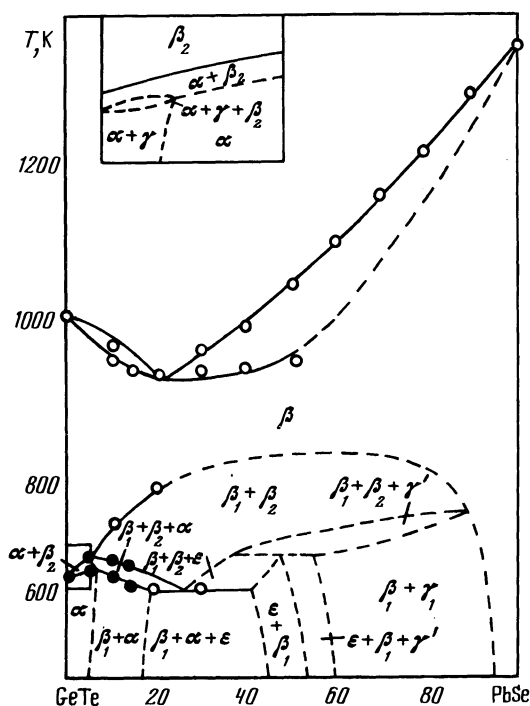
Увеличение давления приводит к понижению температуры полиморфного превращения [93].

При исследовании влияния отклонения от стехиометрии по теллуру на область гомогенности твердых растворов и природу фазовых превращений обнаружена [94] низкотемпературная аномалия, которая связана с необратимым фазовым превращением, температура которого в области твердых растворов повышается.

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 320 с [88] при 670 К в течение 90-100 ч [86]; при 770 К в течение 600 ч [91]. Монокристаллы $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ получали методом Бриджмена [95,96]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и дилатометрии, а также измерением микро-твердости, электропроводности и термоЭДС [88,91].

Система GeTe-PbSe

В системе GeTe-PbSe образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 920 К и 20 % PbSe (рис. 5.32) [97]. Разрез является квазибинарным только при температурах близких к солидусу. Непрерывный ряд твердых растворов устойчив в интервале 900-800 К. Ниже 800 К в



Р и с. 5.32. Политермическое сечение GeTe-PbSe [97]

1 - ДТА, 2 - дилатометрия

сплавах наблюдаются сложные превращения, связанные с распадом твердого раствора, полиморфизмом GeTe и образованием соединения $\text{GeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$. В твердом состоянии протекают две невариантные реакции: эвтектоидная - $\beta + \delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$ вблизи 630 К (α - твердый раствор на основе $\alpha\text{-GeTe}$, δ - твердый раствор, примыкающий к системе PbSe-PbTe) и перитектоидная - $\beta + \gamma' + \delta \rightleftharpoons \varepsilon$ (γ' - твердый раствор на основе низкотемпературной модификации GeSe). Растворимость компонентов друг в друге понижается с уменьшением температуры. Параметр элементарной ячейки в области твердых растворов изменяется линейно [98].

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 500 ч, а затем при 570 К в течение 2000 ч [97] (при 975 К в течение двух недель [98]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, дилатометрии и измерения электрофизических свойств [97].

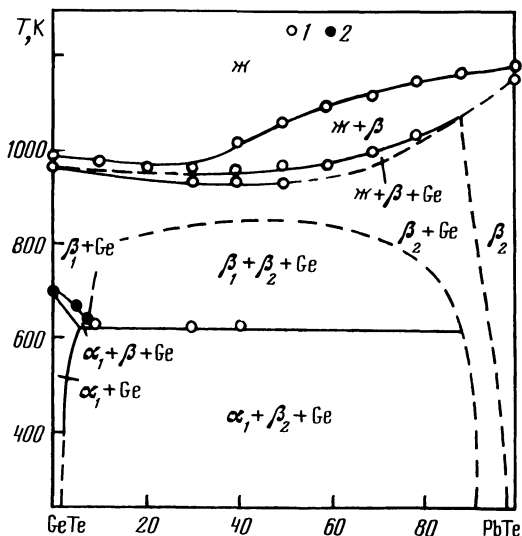
Система GeTe-PbTe

Систему GeTe-PbTe можно считать в первом приближении квазибинарной, как это было принято в [99]. При высоких температурах в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов [99,100], претерпевающих распад в твердом состоянии [99,101,102]. Тот факт, что в закаленных от 920 К образцах $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ обнаружены две фазы [103], свидетельствует о распаде твердых растворов в процессе закалки [99].

Более поздние исследования показали [91], что сплавы стехиометрического разреза $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ не являются однофазными: во всех сплавах, за исключением состава с $x = 0,9$, наблюдаются выделения германия. Количество второй фазы уменьшается при увеличении содержания PbTe , что свидетельствует о приближении границы области гомогенности, насыщенной металлом, к стехиометрическому разрезу GeTe-PbTe .

Разрез GeTe-PbTe (рис. 5.33) находится в области первичной кристаллизации β -твердого раствора $(\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ [91]. Температура невариантной реакции $\beta \rightleftharpoons \text{Ge} + \beta$ повышается с увеличением содержания PbTe в сплавах. Для большей части образцов кристаллизация заканчивается образованием смеси $\beta + \text{Ge}$, а вблизи PbTe - образованием β -твердого раствора. Переход от фазовой области $\beta + \text{Ge}$ к β -фазе соответствует составам, при которых граница области гомогенности твердого раствора, насыщенного металлом, пересекает стехиометрический разрез PbTe . С понижением температуры происходит распад твердого раствора и образование трехфазной области $\beta_1 + \beta_2 + \text{Ge}$. При 640 К в сплавах протекает невариантная эвтектоидная реакция, связанная с полиморфным превращением GeTe : $\beta_1 + \text{Ge} \rightleftharpoons \alpha_1 + \beta_2$ [91]. Температура фазового перехода $\alpha_2 \rightleftharpoons \beta_2$ резко возрастает с увеличением содержания GeTe [91,104,105].

Введение 3 % PbTe в GeTe смещает границу области гомогенности твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}_{1-x}$ с $y = 0,044$ до $y = 0,075$ [106]. Растворимость PbTe в GeTe зависит от содержания и возрастает с увеличением отклонения стехиометрии GeTe в сторону Te [107].



Р и с. 5.33. Политермическое сечение GeTe-PbTe

1 - [91], 2 - [104]

В паре над образцами системы GeTe-PbTe обнаружены комплексные молекулы Ge_2PbTe , Ge_3PbTe_3 , Ge_2PbTe_3 , Ge_3PbTe_2 , Ge_3PbTe_4 и Ge_4PbTe_4 [108].

Исходные образцы отжигали при 920 К в течение 650 ч [91, 103] (при 770 К в течение 1500-2000 ч [104, 105]). Температуру фазового перехода определяли по аномалиям на кривых температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения [105]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и дилатометрии [91, 99, 101, 103].

Система GeTe-As

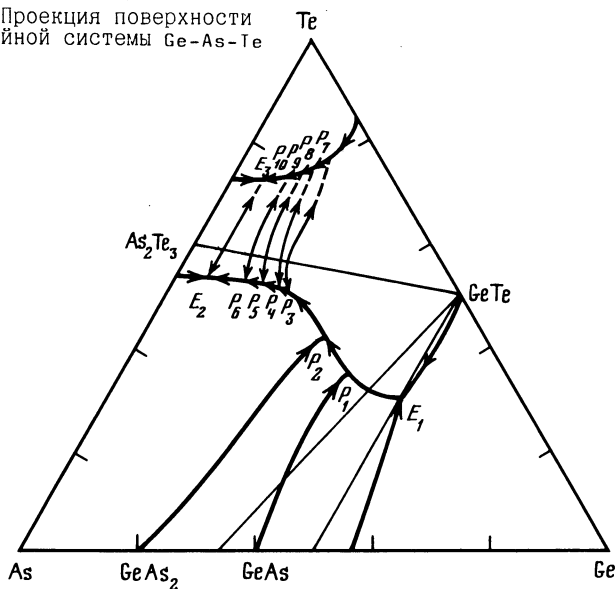
Система GeTe-As является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-As-Te [81]. В системе имеются две изотермические линии моновариантного равновесия при 824 и 892 К. Со стороны As начинает проявляться третья линия моновариантного равновесия при 943 К. Согласно [109] растворимость GeTe в As достигает 22,7 %.

Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ge-As-Te представлена на рис. 5.34 [81]. В системе имеются три тройных эвтектических и десять перитектических равновесий: E_1 935 К, E_2 641 К, E_3 623 К, P_1 905 К, P_2 824 К, P_3 756 К, P_4 744 К, P_5 715 К, P_6 683 К, P_7 648 К, P_8 645 К, P_9 641 К, P_{10} 635 К.

По данным [110, 111] в тройной системе Ge-As-Te обнаружены две метастабильные фазы, одна из которых при отжиге распадается на твердый раствор на основе GeTe и As. Состав указанных фаз находится вблизи стороны Te-As .

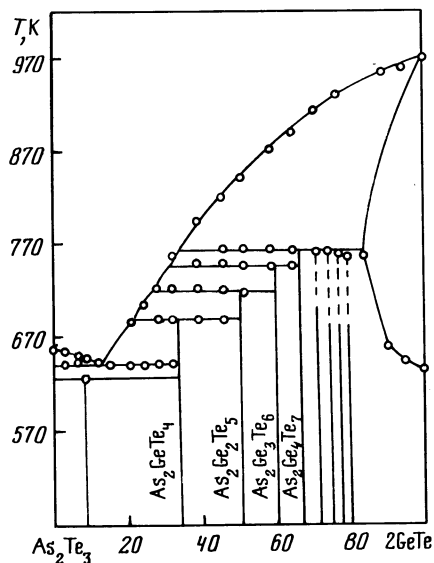
Исходные образцы отжигали при 620 К в течение двух недель [81] (при 570 К в течение месяца [110, 111]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [81, 109-111].

Р и с. 5.34. Проекция поверхности
ликвидуса тройной системы Ge-As-Te
[81]



Система GeTe-As₂Te₃

Диаграмма состояния системы GeTe-As₂Te₃ представлена на рис. 5.35 [II2-II4]. В системе образуется целый ряд соединений с общей формулой As₂Ge_nTe_{3+n}, имеющих близкую кристаллическую структуру. Эвтектика содержит 21,4 % GeTe и кристаллизуется при 643 К [II3,II4].



Р и с. 5.35. Диаграмма состояния сис-
темы 2GeTe-As₂Te₃ [II4]

Тройные соединения $As_2Ge_nTe_{3+n}$ синтезированы при $n \leq 15$ [II3, II4] ($n \leq 18$ [II5, II6]). Первые из указанных соединений до $n = 8$ охарактеризованы индивидуально (табл. 5.5), а при больших n выделить их становится все сложнее. На диаграмме состояния проявляются моновариантные линии перитектического разложения первых четырех соединений ($1 \leq n \leq 4$). При $5 \leq n \leq 8$ соединения разлагаются в твердом состоянии при температурах около 760 К, а при $n > 8$ эти соединения разлагаются в интервале 670-650 К с образованием твердых растворов на основе GeTe, которые существуют только при повышенных температурах. Рассмотрено три класса структур соединений $As_2Ge_nTe_{3+n}$: $n = 3p-1, = 3p$ и $n = 3p+1$, где p - целое число. Соединения с $n = 3p-1$ кристаллизуются в гексагональной тригональной структуре, а с $n = 3p$ и $n = 3p+1$ - в ромбоэдрической структуре. Указанные соединения являются слоистыми, где на один слой As_2Te_3 приходится n слоев GeTe.

Т а б л и ц а 5.5

Свойства соединений $As_2Ge_nTe_{3+n}$ [II3]

n	1	2	3	4	5	8
Формула	As_2GeTe_4	$As_2Ge_2Te_5$	$As_2Ge_3Te_6$	$As_2Ge_4Te_7$	$As_2Ge_5Te_8$	$As_2Ge_8Te_{11}$
Симметрия решетки	R 3	R 3	R 3	R 3	R 3	R 3
a, Å	4,083	4,084	4,102	4,106	4,112	4,117
c, Å	40,38	17,02	61,55	72,17	27,54	37,91
d, г/см ³	6,26	6,30	6,29	6,30	6,31	6,37
T _{пл} , К	691	722	750	766	-	-

В системе GeTe- As_2Te_3 обнаружено еще три фазы [II3, II4]. Метастабильное соединение As_4GeTe_7 , не отраженное на диаграмме состояния, которое при 510 К разлагается с образованием α - As_2Te_3 и As_2GeTe_4 . Вторая фаза с неизвестной структурой существует вблизи 15 % GeTe. Она разлагается в твердом состоянии при 629 К и может быть получена лишь при длительном отжиге при 570-600 К. Третья фаза, отличающаяся по структуре, напоминает ромбическую модификацию γ -GeTe. Состав этой фазы находится вблизи 97,5 % GeTe. Она разлагается при 643 К с образованием твердого раствора со структурой типа NaCl и может быть получена отжигом при 620 К продуктов, полученных при более высоких температурах.

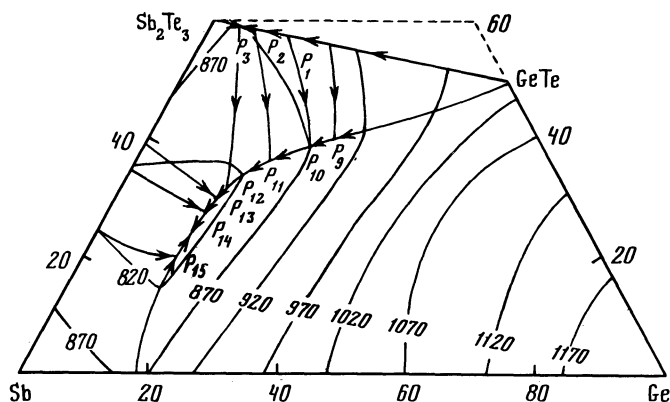
Растворимость со стороны As_2Te_3 не превышает 5,8 % GeTe, а на основе низкотемпературной модификации α -GeTe твердых растворов не обнаружено [II3] (согласно [II2] растворимость GeTe в As_2Te_3 при 570 К достигает 8 %, а растворимость As_2Te_3 в GeTe при 770 К составляет 10 % и при 620 К - 4 %).

Тройные соединения $As_2Ge_nTe_{3+n}$ получали нагреванием элементарных компонентов сначала при 1070 К в течение 5-8 ч, а затем при 620 К в течение двух недель [113, 114]. Исходные образцы отжигали при 570, 600, 620 и 740 К в течение 300-1000 ч [112]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА [112-114].

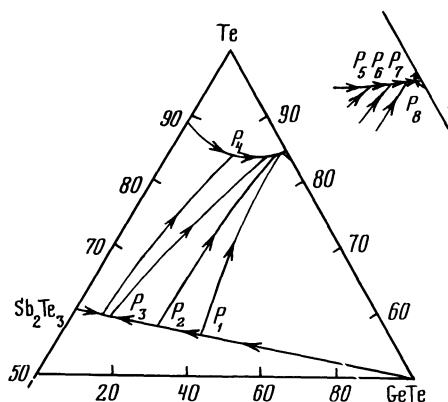
Система GeTe-Sb

Растворимость GeTe в Sb достигает 23 % [109]. Такая значительная растворимость не подтверждена дальнейшими исследованиями [118].

Поверхность ликвидуса системы $GeTe-Sb_2Te_3-Sb-Ge$, являющейся частью тройной системы Ge-Sb-Te, была построена сначала в [117], а затем в [118] (рис. 5.36). В указанной подсистеме нет тройной эвтектики, а минимальная температура плавления находится между точками P_{14} и P_{15} при 798 К (15 % Ge, 61,5 % Sb). Проекция поверхности ликвидуса второй части тройной системы $Ge-Sb-Te$ ($GeTe-Sb_2Te_3-Te$) представлена на рис. 5.37, а неинвариантные равновесия приведены в табл. 5.6 [118, 119].



Р и с. 5.36. Поверхность ликвидуса системы $GeTe-Sb_2Te_3-Sb-Ge$ [118]

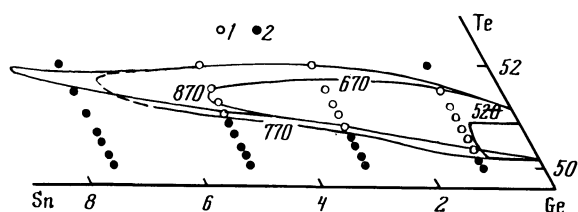


Р и с. 5.37. Схема проекции ликвидуса системы $GeTe-Sb_2Te_3-Te$ [119]

Для того, чтобы проиллюстрировать фазовые равновесия при протекании указанных в табл. 5.6 реакций, авторами [II8, II9] построен ряд изотермических сечений тройной системы Ge-Sb-Te при температурах тройных эвтектик и перитектик.

Область твердых растворов на основе GeTe в тройной системе Ge-Sb-Te (рис. 5.38) располагается вдоль разреза $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ [I20]. При 870 К растворимость достигает 7,5 % Sb, а при 520 К - 1 % Sb.

Исходные образцы отжигали при 770 и 950 К в течение 24 ч, затем выдерживали при 1270 К в течение 2 ч, охлаждали до 720 К и отжигали через каждые 20 К до температуры 620 К, а при 620 К - течение месяца (при 770 К в течение 8 месяцев [II8]; при 520, 670, 770 и 870 К [I20]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также измерением плотности [I09, II7-I20].



Р и с. 5.38. Область твердых растворов на основе GeTe в тройной системе Ge-Sb-Te [I20]

I - одно- и 2 - двухфазные образцы

Т а б л и ц а 5.6

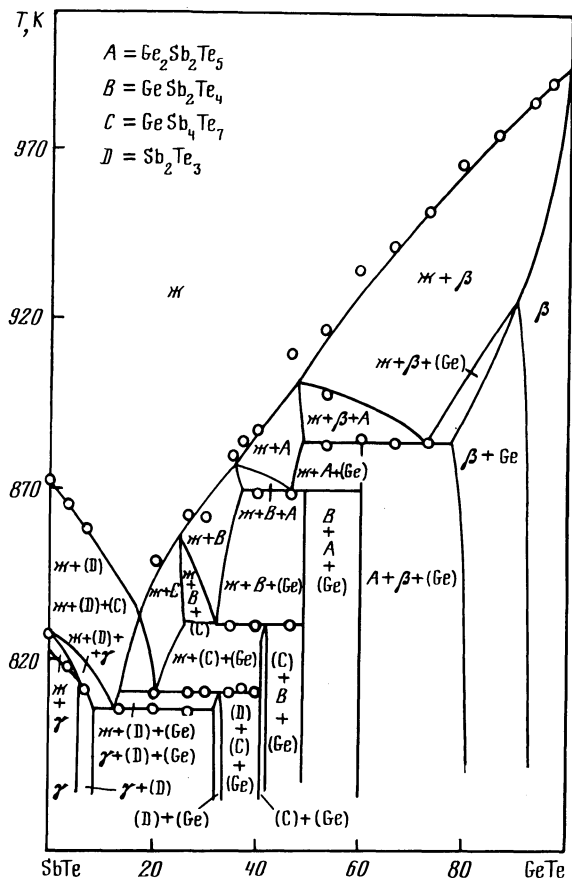
Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-Sb-Te [II8, II9]

Обозначение	Т, К	Состав, % Ge, Sb	Реакция
E _I	868	-	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{C} + (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$
P _I	903	-	$\text{ж} + \text{B} - (\text{GeTe}) \rightleftharpoons \text{A}$
P ₂	889	-	$\text{ж} + \text{A} \rightleftharpoons \text{B}$
P ₃	879	-	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$
P ₄	679	8,5; 7,5	$\text{ж} + \text{D} \rightleftharpoons \text{C} + \text{Te}$
P ₅	672	13; 2,5	$\text{ж} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B} + \text{Te}$
P ₆	669	14; 1,5	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{Te}$
P ₇	666	14,5; 1,0	$\text{ж} + \text{A} \rightleftharpoons \text{B} - (\text{GeTe}) + \text{Te}$
P ₈	664	15; 0,5	$\text{ж} + \text{B} - (\text{GeTe}) \rightleftharpoons \alpha - (\text{GeTe}) + \text{Te}$
P ₉	888	-	$\text{ж} + \alpha - (\text{GeTe}) \rightleftharpoons \text{A} + (\text{Ge})$
P ₁₀	873	-	$\text{ж} + \text{A} \rightleftharpoons \text{B} + (\text{Ge})$
P ₁₁	835	-	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + (\text{Ge})$
P ₁₂	815	-	$\text{ж} + \text{C} \rightleftharpoons (\text{Sb}_2\text{Te}_3) + (\text{Ge})$
P ₁₃	809	-	$\text{ж} + (\text{Sb}_2\text{Te}_3) \rightleftharpoons \gamma + (\text{Ge})$
P ₁₄	804	-	$\text{ж} + \gamma \rightleftharpoons \delta + (\text{Ge})$
P ₁₅	802	-	$\text{ж} + (\text{Sb}) \rightleftharpoons \delta + (\text{Ge})$

Примечание. δ и γ - твердые растворы фаз системы Sb-Te; A - $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$; B - GeSb_2Te_4 ; C - GeSb_4Te_7 ; D - Sb_2Te_3 .

Система GeTe-SbTe

Система GeTe-SbTe (рис. 5.39) является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Sb-Te [118]. Со стороны SbTe первично кристаллизуется Sb_2Te_3 . Однофазный твердый раствор на основе GeTe кристаллизуется с избытком Te в решетке по сравнению со стехиометрией [121].

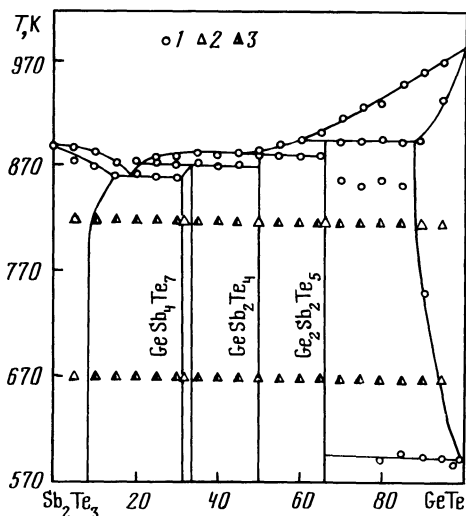


Р и с. 5.39. Политермическое сечение GeTe-SbTe
[118]

Исходные образцы отжидали при 770 К в течение 8 месяцев [118] (при 800, 700, 600 и 500 К в течение соответственно 200, 400, 500 и 600 ч [121]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также измерением электрофизических свойств [118, 121].

Система GeTe-Sb₂Te₃

Диаграмма состояния системы $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. 5.40 [122]. В системе образуются соединения GeSb_4Te_7 (А), GeSb_2Te_4 (В) и



Р и с. 5.40. Диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [I22]
 I - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух-фазные сплавы

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (C), плавящиеся инконгруэнтно соответственно при 878, 888 и 903 К, согласно [I23] соединения А и В плавятся конгруэнтно. На основе А имеется узкая область гомогенности. В интервале 70-90 % наблюдались термические эффекты, природа которых не выяснена. Эвтектика содержит 18 % GeTe и кристаллизуется при 866 К.

Соединения А, В, С кристаллизуются в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 4,21 \text{ \AA}$, $c = 23,65 \text{ \AA}$; $a = 4,21 \text{ \AA}$, $c = 40,6 \text{ \AA}$; $a = 4,20 \text{ \AA}$, $c = 16,96 \text{ \AA}$ [I24, I25]. Энтальпии образования и плавления А, В и С составляют соответственно -140, -90, -130 кДж/моль и 240, 142, 187 кДж/моль [I23].

Растворимость GeTe в Sb_2Te_3 при 820 К составляет 10 % [I22] и уменьшается до 5 % при 570 К [I26], а растворимость Sb_2Te_3 в GeTe при 820 К равна 10 % и при 670 К - 5 % [I22]. Твердый раствор на основе GeTe при 601 К претерпевает полиморфное превращение.

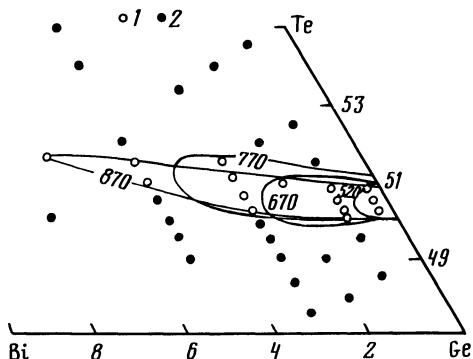
Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 1000 ч [I22]. Соединение В синтезировали методом сублимации [I27], а его монокристаллы получали методом Бриджмена [I28]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [I22, I26].

Система $\text{GeTe}-\text{Bi}$

Область твердых растворов на основе GeTe в тройной системе $\text{Ge}-\text{Bi}-\text{Te}$ (рис. 5.41) располагается вдоль разреза $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [I29-I31]. Увеличение содержания Bi до 0,5 % резко смещает границу области гомогенности в сторону увеличения содержания Te . В области существования α -фазы с увеличением содержания Te наблюдается уменьшение периода и объема элементарной ячейки. При 870 К растворимость Bi в GeTe достигает 6,8 %, при 770 К - 4,0 %, а при 520 К - 1 %.

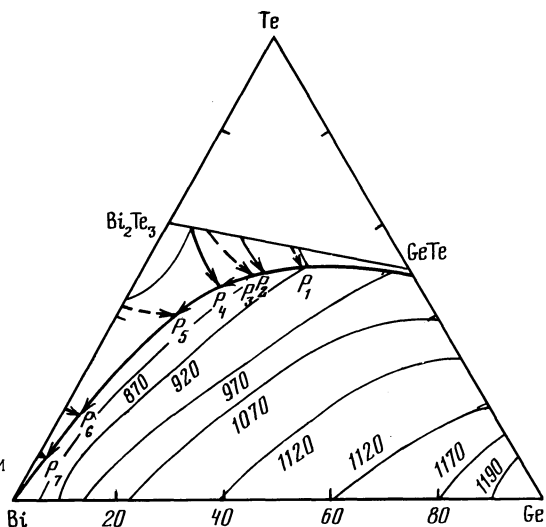
Р и с. 5.41. Область твердых растворов на основе GeTe в системе Ge-Bi-Te [I29]

I - одно- и 2 - двухфазные образцы



Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Bi-Te (рис. 5.42) состоит из 9 полей первичной кристаллизации фаз [I32]. Наибольшую часть занимает поле первичной кристаллизации Ge . В системе имеется 7 тройных перитектических и одно тройное эвтектическое равновесия. Минимум на поверхности ликвидуса находится в точке тройной эвтектики с температурой кристаллизации 527 К, практически совпадающий с температурой плавления висмута.

Исходные образцы отжигали при 870, 770, 670 и 520 К в течение соответственно 300, 500, 1000 и 1500 ч [I29] (при 820 К в течение 600 ч [I30]; при 770 К в течение 300 ч [I31]; при 750 К в течение 1000 ч [I32]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, дилатометрии, а также измерением плотности, микротвердости, электропроводности, термоЭДС и теплопроводности [I29-I32].



Р и с. 5.42. Часть поверхности ликвидуса тройной системы Ge-Bi-Te [I32]

Система GeTe-BiSe

Растворимость GeTe в BiSe при 720 и 770 К составляет соответственно 20 и 23 % [133]. Исходные образцы отжигали при 520 и 720 К в течение соответственно 10 и 30 дней и исследовали методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости [133].

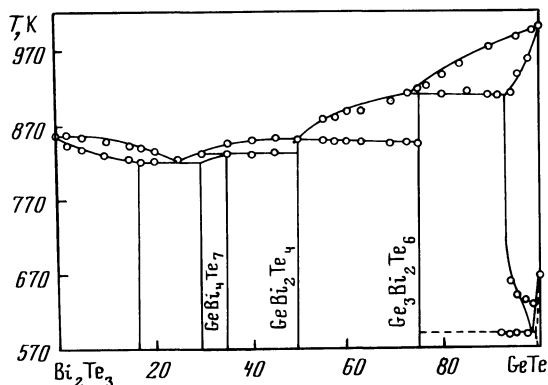
Система GeTe-BiTe

Система GeTe-BiTe является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Bi-Te [232], которое пересекает 4 поля первичной кристаллизации: δ (0-22 % GeTe), GeBi_4Te_7 (22-40 % GeTe), Ge (40-99 % GeTe) и GeTe (99-100 % GeTe). В сплавах со стороны BiTe после первичной кристаллизации δ -фазы (Bi_2Te_3) начинается перитектическая реакция $\text{ж} + \delta \rightleftharpoons \gamma$. При содержании более 20 % GeTe происходит вторичная кристаллизация эвтектики $\delta + \text{Ge}$. Кристаллизация заканчивается невариантной перитектической реакцией, в результате которой образуется двухфазная область $\gamma + \text{Ge}$. Сплавы, в которых первично кристаллизуется GeBi_4Te_7 , претерпевают два невариантных превращения при 815 и 780 К. Кристаллизация заканчивается образованием трехфазных сплавов, содержащих δ, γ и Ge в области 27-32 % GeTe, и двухфазных - в области 32-35 % GeTe [132].

Исходные образцы отжигали при 750 К в течение 1000 ч. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости, термоЭДС, электро- и теплопроводности [132].

Система GeTe-Bi₂Te₃

Диаграмма состояния системы GeTe-Bi₂Te₃ представлена на рис. 5.43. В системе образуются соединения GeBi_4Te_7 (А), GeBi_2Te_6 (В) и $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$ (С), плавящиеся инконгруэнтно соответственно при 837 (847 К [123]), 857 и 923 К [134]. На основе А имеется область гомогенности в интервале 30-35 % GeTe. Эвтектика содержит 25 % GeTe и кристаллизуется при 825 К.



Р и с. 5.43. Диаграмма состояния системы GeTe-Bi₂Te₃ [134]

Кристаллическая структура соединений А, В и С изучалась в работах [135-140]. Соединения А, В и С кристаллизуются в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 4,352 \text{ \AA}$, $c = 23,925 \text{ \AA}$ [135, 136] ($a = 4,36 \text{ \AA}$, $c = 24,11 \text{ \AA}$ [137]); $a = 4,28 \text{ \AA}$, $c = 39,2 \text{ \AA}$ [140]; $a = 4,21 \text{ \AA}$, $c = 61,0 \text{ \AA}$ [138]. Энтальпии образования и плавления А и С равны соответственно -191 и 263 кДж/моль и -234 и 213 кДж/моль [123]. Пикнометрическая плотность А, В и С составляет соответственно $8,03$ ($7,61 \text{ г/см}^3$ [135,136]), $7,54$ и $7,15 \text{ г/см}^3$ [138], ширина запрещенной зоны первых двух соединений равна соответственно $0,21$ и $0,23 \text{ эВ}$ [134].

Растворимость GeTe в Bi_2Te_3 при 770 К достигает $17,4 \%$ [134, 139], а растворимость Bi_2Te_3 в GeTe при 820 К составляет 4% [19]. При увеличении содержания Bi_2Te_3 температура полиморфного превращения GeTe понижается и при 598 К происходит эвтектоидный распад твердого раствора на основе GeTe . Эвтектоидной точке отвечает состав $97,3 \%$ GeTe [134].

Исходные образцы отжигали при $770\text{-}820 \text{ К}$ в течение $1000\text{-}1500 \text{ ч}$ [134, 139] при 820 К в течение 600 ч [19], при $720\text{-}770 \text{ К}$ в течение $30\text{-}50 \text{ ч}$ [136]. Монокристаллы В получали методом сублимации [140]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [134].

Система GeTe-O_2

На основании рентгенографических исследований установлено [141], что с диспергированным GeTe кислород взаимодействует в три стадии, которые определяются температурой системы газ - твердое тело. При 300 К кислород образует хемосорбированный слой на поверхности порошка. Повышение температуры до 573 К приводит к росту внутренней энергии хемосорбированных частиц и проникновению их в приповерхностные слои образца, что вызывает вытеснение теллура во вторую фазу, изменение катион-анионного соотношения и понижения симметрии решетки. При температурах выше температуры фазового превращения GeTe кислород выходит из матрицы, образуя GeO_2 .

При 900 К в системе Ge-O-Te твердыми фазами являются GeTe , GeO_2 и Ge . Фазы, содержащие одновременно германий, кислород и теллур, не образуются. Тройная точка лежит при очень низких парциальных давлениях O_2 и TeO_2 . При малых парциальных давлениях наблюдается термическая диссоциация TeO_2 , а при определенных соотношениях парциальных давлений O_2 и TeO_2 давление пара TeO_2 становится насыщенным, что приводит к конденсации Te [142].

Система GeTe-''SeTe''

Система GeTe-''SeTe'' является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Se-Te [85]. Линии ликвидуса и солидуса делятся на две части квазибинарным сечением GeSe-Te . Со стороны GeTe имеется невариантное

равновесие при 633 К, обусловленное наличием тройной эвтектики в системе Ge-Se-Te. Минимум на кривой ликвидуса при 56 % GeTe отвечает пересечению разреза GeTe-"SeTe" с эвтектической линией, соединяющей эвтектику в системе GeTe-GeSe₂ с тройной эвтектикой в системе GeTe-GeSe₂-Te.

Система GeTe-CrTe

Растворимость CrTe в GeTe при 900 К составляет 4,5 %, а при 500 К - 2,5 % [I43] (согласно [I44] растворимость CrTe в GeTe достигает 15 %).

Исходные образцы отжигали ступенчато при 900, 750 и 500 К в течение соответственно 192, 192 и 278 ч [I43]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I43].

Система GeTe-Cr₃Te₄

Растворимость Cr₃Te₄ в GeTe достигает 1 % [I45]. Выделившаяся после достижения предела растворимости вторая фаза представляет собой Cr₃Te, что говорит о квазибинарности указанной системы.

Исходные образцы отжигали ступенчато при 900, 750 и 500 К в течение соответственно 192, 192 и 288 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I45].

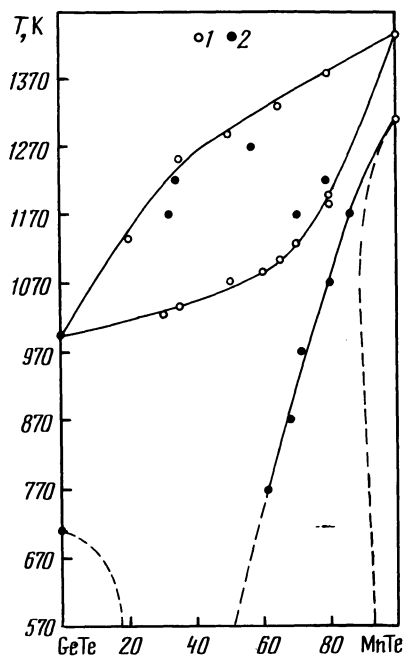
Система GeTe-MnTe

Диаграмма состояния системы GeTe-MnTe (рис. 5.44) принадлежит к типу I по классификации Розебома [I46]. При высоких температурах в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа NaCl. Параметр элементарной ячейки в области высокотемпературного твердого раствора в зависимости от состава изменяется линейно. При понижении температуры происходит распад твердых растворов. Твердые растворы на основе MnTe кристаллизуются в структуре типа NiAs.

Характер концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки для твердых растворов на основе α - и β -GeTe существенно различен [66, I47]. При увеличении содержания MnTe температура полиморфного превращения твердых растворов на основе GeTe резко понижается [I05, I46, I48-I50] и при 20 % MnTe достигает 373 К [I05, I48]. При этой температуре растворимость MnTe в GeTe составляет 7 % [I49, I50] (согласно [I44, I51] растворимость MnTe в GeTe достигает 15-20 %).

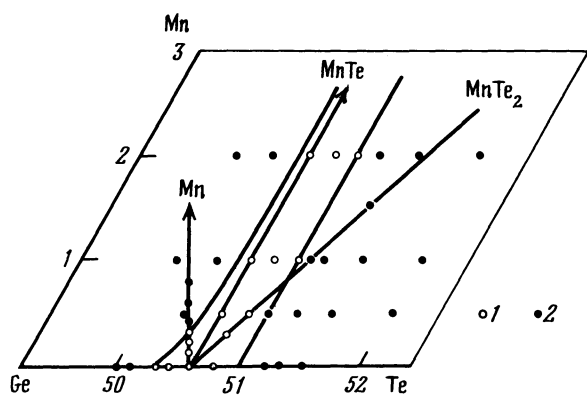
Область твердых растворов на основе GeTe в тройной системе Ge-Mn-Te (рис. 5.45) [I52] ориентирована вдоль разреза GeTe-MnTe. Ширина области гомогенности изменяется от 0,7 % для системы Ge-Te до 0,4 % при содержании 5 % Mn.

Исходные образцы отжигали при 970 и 1070 К в течение 24-48 ч [I46]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I46].



Р и с. 5.44. Диаграмма состояния системы GeTe-MnTe [146]

1 - ДТА, 2 - РФА

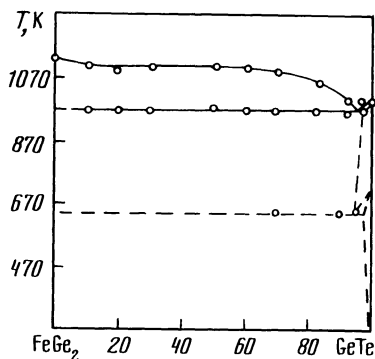


Р и с. 5.45. Область твердых растворов на основе GeTe в тройной системе Ge-Mn-Te при 820 К [152]

1 - одно- и 2 - двухфазные образцы

Система GeTe-FeGe_2

Диаграмма состояния системы GeTe-FeGe_2 (рис. 5.46) эвтектического типа [153]. Эвтектика содержит 4 % FeGe_2 и кристаллизуется при 973 К. При 643 К наблюдается эвтектоидное превращение $\alpha\text{-GeTe} \rightarrow \beta\text{-GeTe}$. Растворимость FeGe_2 в GeTe при комнатной температуре не превышает 1 %. Система исследована методами ДТА и МСА [153].



Р и с. 5.46. Диаграмма состояния системы GeTe-FeGe_2 [153]

Система GeTe-FeTe

Растворимость FeTe в GeTe достигает 15 % [144]. При температурах ниже поверхности солидуса триангуляцию тройной системы Ge-Fe-Te определяют два соединения: Fe_3GeTe_2 (А) и GeTe [154]. При 720 А находится в равновесии с пятью двойными соединениями: Fe_3Ge , Fe_5Ge_3 , GeTe , FeTe_2 и Fe_2Te . Теллурид германия образует квазибинарные сечения с четырьмя германидами железа: FeGe_2 , FeGe , α -фазой и Fe_5Ge_3 , а также с FeTe_2 и А. Области твердых растворов на основе бинарных соединений не превышают 1 %, а на основе А области гомогенности не обнаружено. Соединение А претерпевает полиморфное превращение при 480 К.

Гомогенизирующий отжиг образцов проводили при температурах на 50–100 К ниже температур солидуса в течение 500–1500 ч, а диффузионный – при 720 К в течение 1000–2000 ч [154]. Система исследована методами МСА, РФА, дилатометрии, а также измерением электрофизических свойств [154].

Система GeTe-Co

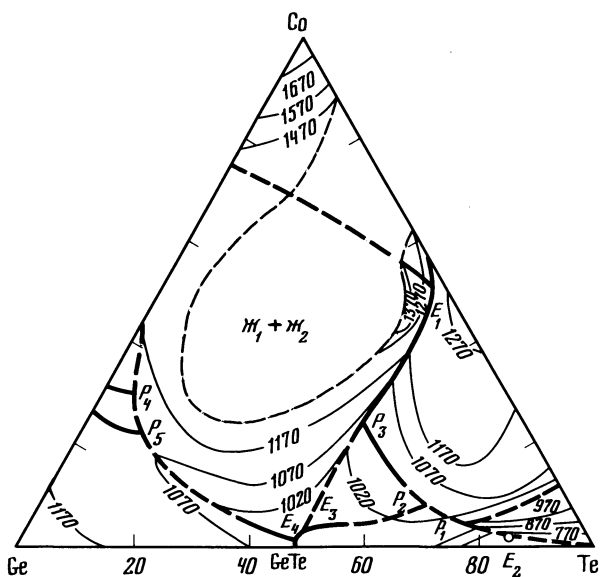
Система GeTe-Co является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Co-Te [155]. Ликвидус включает обширную область расслаивания, ограниченную интервалом 27–73 % Co , и области первичной кристаллизации GeTe , Co_2Ge и Co . Новая γ' -фаза образуется в системе в результате протекания перитектической реакции $\text{ж} + \alpha(\text{Co}_3\text{Te}_4) \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{Ge} + \gamma'$. Согласно [156] в системе образуется соединение $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$.

Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Co-Te (рис. 5.47) состоит из 10 полей первичной кристаллизации фаз GeTe , Te , CoTe_2 , $\alpha(\text{Co}_3\text{Te}_4)$, γ' , Co_2Ge , CoGe , CoGe_2 , Ge , Co и области расслаивания [155]. Нонвариантные равновесия в системе приведены в табл. 5.7.

Т а б л и ц а 5.7

Нонвариантные равновесия в тройной системе Ge-Co-Te [155]

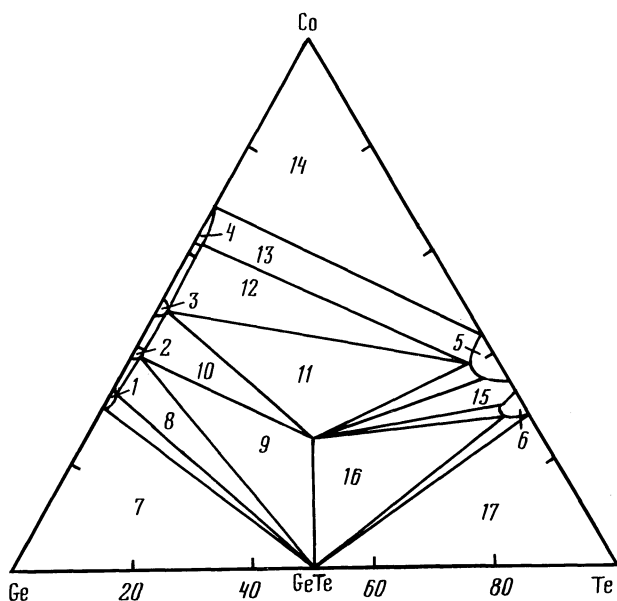
Обозначение	Т, К	Реакция
E_1	1233	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Co} + \alpha(\text{Co}_3\text{Te}_4) + \text{Co}_2\text{Ge}$
E_2	633	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CoTe} + \text{Te} + \text{GeTe}$
E_3	933	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{Ge} + \gamma' + \text{GeTe}$
E_4	973	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{Ge} + \text{Ge} + \text{GeTe}$
P_1	973	$\text{ж} + \alpha(\text{Co}_3\text{Te}_4) \rightleftharpoons \text{CoTe}_2 + \text{GeTe}$
P_2	1033	$\text{ж} + \alpha(\text{Co}_3\text{Te}_4) \rightleftharpoons \gamma' + \text{GeTe}$
P_3	1063	$\text{ж} + \alpha(\text{Co}_3\text{Te}_4) \rightleftharpoons \gamma' + \text{Co}_2\text{Ge}$
P_4	1123	$\text{ж} + \text{Co}_2\text{Ge} \rightleftharpoons \text{CoGe} + \text{CoGe}_2$
P_5	1103	$\text{ж} + \text{CoGe} \rightleftharpoons \text{CoGe}_2 + \text{Co}$



Р и с. 5.47. Поверхность ликвидуса тройной системы Ge-Co-Te [155]

Ниже поверхности ликвидуса триангуляцию тройной системы Ge-Co-Te определяет соединение $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ (ϵ -фаза) (рис. 5.48) [157]. ϵ -Фаза находится в равновесии со всеми двойными соединениями, кроме Co_2Ge и CoGe_2 , которые находятся в равновесии с γ -фазой системы Co-Te. Разрезы Co_2Ge - γ и CoGe - γ определяют триангуляцию части системы со стороны Co. Теллурид германия находится в равновесии с CoTe_2 , CoGe_2 , Co_5Ge_7 и ϵ -фазой. Области твердых растворов на основе GeTe , CoGe_2 , Co_5Ge_7 и Co_2Ge имеют протяженность не более 1 % второго соединения [157].

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 200 ч [156] (1500 ч [157]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [155-157].



Р и с. 5.48. Изотермическое сечение тройной системы Ge-Co-Te при 870 К [157]

1 - (CoGe_2) ; 2 - (Co_5Ge_7) ; 3 - (CoGe) ; 4 - (Co_2Ge) ; 5 - γ ; 6 - δ ; 7 - $(\text{CoGe}_2) + \text{GeTe} + \text{Ge}$; 8 - $(\text{Co}_5\text{Ge}_7) + \text{GeTe} + (\text{CoGe}_2)$; 9 - $(\text{Co}_5\text{Ge}_7) + \text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3 + \text{GeTe}$; 10 - $(\text{CoGe}) + \text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3 + (\text{Co}_5\text{Ge}_7)$; 11 - $\text{CoGe}_2 + \gamma + \text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$; 12 - $(\text{Co}_2\text{Ge}) + (\text{CoGe}) + \gamma$; 13 - $(\text{Co}_2\text{Ge}) + \gamma$; 14 - $(\text{Co}_2\text{Ge}) + \text{Co} + \gamma$; 15 - $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3 + \gamma + \delta$; 16 - $\text{GeTe} + \text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3 + \delta$; 17 - $\text{GeTe} + \delta + \text{Te}$

Система GeTe-CoGe_2

Система GeTe-CoGe_2 является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Co-Te, пересекающим три области первичной кристаллизации фаз GeTe , CoGe_2 и CoGe [158]. Область первичной кристаллизации GeTe лежит в интервале 0-2 % CoGe_2 , а CoGe_2 - в интервале 2-10 % CoGe_2 . В области первичной кристаллизации CoGe , лежащей в интервале 10-100 %

CoGe_2 , наблюдается расслаивание в интервале 10-75 % CoGe_2 . В системе вторично выделяется CoGe_2 , а кристаллизация сплавов заканчивается при 989 К образованием эвтектики $\text{GeTe}+\text{CoGe}_2$. Эвтектическая точка находится вблизи 2 % CoGe_2 . Взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 1 %.

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 1000-2500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [158].

Система $\text{GeTe}-\text{Co}_2\text{Ge}$

Система $\text{GeTe}-\text{Co}_2\text{Ge}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge}-\text{Co}-\text{Te}$, пересекающим поля первичной кристаллизации GeTe , $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ (ϵ), CoGe и Co_2Ge [157] (согласно [159] диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{Co}_2\text{Ge}$ эвтектического типа). Область первичной кристаллизации GeTe имеет протяженность до 1 % Co_2Ge . Первичные выделения ϵ -фазы происходят между 1 и 2 % Co_2Ge . Фаза на основе CoGe первично кристаллизуется в концентрационном интервале 2-30 % Co_2Ge . В остальных сплавах разреза выделяется фаза Co_2Ge . В интервале 30-80 % Co_2Ge имеется расслаивание в жидком состоянии, причем температура начала монотектической реакции растет с увеличением содержания Co_2Ge в сплавах. Монотектическая реакция заканчивается при 1269 К. В сплавах разреза протекают четыре невариантные реакции. При 1158 К образуется фаза на основе CoGe и твердый раствор на основе γ -фазы системы CoTe . Двжды перитектическая реакция $\text{ж} + \text{CoGe} + \gamma \rightleftharpoons \delta$, происходящая при 1088 К, заканчивается при приблизительно 40 % Co_2Ge образованием смеси двух фаз $\text{CoGe}+\epsilon$. Сечение пересекает двухфазную область $\text{Co}_5\text{Ge}_7+\epsilon$, которая образуется после невариантной перитектической реакции при 988 К и 34 % Co_2Ge . Кристаллизация сплавов разреза, расположенных между GeTe и двухфазной областью $\text{Co}_5\text{Ge}_7+\epsilon$, заканчивается по невариантной реакции $\text{ж} \rightleftharpoons \epsilon + \alpha + \text{Co}_5\text{Ge}_7$ при 970 К и 1,5 % Co_2Ge . Твердые растворы на основе GeTe и Co_2Ge содержат не более 1 % второго соединения.

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 1500 ч [157] при 670 К в течение 400 ч [159]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [157,159].

Система $\text{GeTe}-\text{CoTe}$

Растворимость CoTe в GeTe достигает 15 % [144].

Система $\text{GeTe}-\text{CoTe}_2$

Система $\text{GeTe}-\text{CoTe}_2$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge}-\text{Co}-\text{Te}$ [158], пересекающим 4 области первичной кристаллизации фаз: твердого раствора на основе GeTe (α -фаза), содержащего менее 1 % CoTe , в интервале 0-3 % CoTe_2 ; твердого раствора на основе $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ (ϵ -фаза) в интервале 3-5 % CoTe_2 ; твердого раствора на основе CoGe (η -фаза) в интервале 5-25 % CoTe_2 и твердого раствора на основе Co_3Te_4

(γ -фаза) в интервале 25-100 % CoTe_2 . В системе протекают невариантные перитектические реакции при 988, 963 и 943 К. Перитектическая реакция образования твердого раствора на основе CoTe_2 (δ -фаза) $\text{ж} + \gamma \rightleftharpoons \delta$ протекает в интервале 1050-960 К.

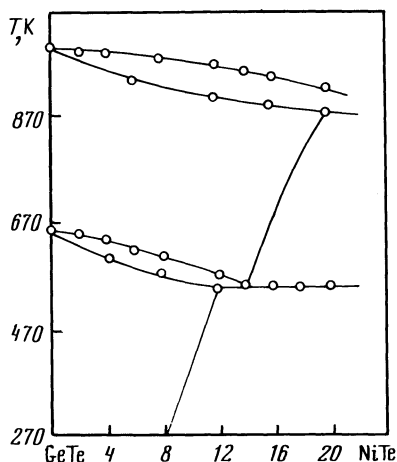
Растворимость GeTe в CoTe_2 при 650, 810, 870, 920 и 935 К составляет соответственно 3,0; 3,5; 5,0; 7,5 и 8,5 % [160]. Область расслаивания, лежащая в интервале 20-92,5 % GeTe [160], не обнаружена [156].

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 1000-2500 ч [158]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [158, 160].

Система $\text{GeTe}-\text{Co}_3\text{Te}_4$

Система $\text{GeTe}-\text{Co}_3\text{Te}_4$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge}-\text{Co}-\text{Te}$ [158], пересекающим те же области первичной кристаллизации, что и сечение $\text{GeTe}-\text{CoTe}_2$ (согласно [155] диаграмма состояния системы $\text{GeTe}-\text{Co}_3\text{Te}_4$ эвтектического типа с перитектическим превращением). В интервале 0-1 % Co_3Te_4 первично кристаллизуется α -фаза, 1-2 % Co_3Te_4 - ϵ -фаза, 2-25 % Co_3Te_4 - η -фаза, 25-100 % Co_3Te_4 - γ -фаза. На участке 25-75 % Co_3Te_4 кристаллизация идет при 1098 К, а при 988 К протекает перитектическая реакция $\text{ж} + \eta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$. Перитектическая реакция $\text{ж} + \gamma \rightleftharpoons \epsilon + \delta$ при 963 К в образцах, содержащих 40-70 % Co_3Te_4 , заканчивается образованием трехфазной области $\gamma + \epsilon + \delta$. Сплавы в интервале 2-35 % Co_3Te_4 полностью закристаллизуются при 943 К с выделением тройной эвтектики $\epsilon + \alpha + \delta$. Растворимость GeTe в Co_3Te_4 при 870 К достигает 22 %, а Co_3Te_4 в GeTe не превышает 1 % [158].

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 1000-2500 ч [158]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [155, 158].



Р и с. 5.49. Часть диаграммы состояния системы $\text{GeTe}-\text{NiTe}$ [162]

Система GeTe-NiSb

Система GeTe-NiSb является неквазибинарным сечением четверной системы Ge-Ni-Sb-Te [I6I]. Области гомогенности на основе исходных компонентов не превышают 1 %.

Система GeTe-NiTe

Часть диаграммы состояния системы GeTe-NiTe со стороны GeTe представлена на рис. 5.49 [I62]. С повышением температуры растворимость NiTe в GeTe увеличивается от 8 % при комнатной температуре до 20 % при 870 К.

Исходные образцы отжигали при 470, 545, 670 и 770 К в течение 600 ч. Система исследована методами ДТА, МСА и измерением микротвердости [I62].

Литература

1. Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1983. Vol.18, N 10. P. 1189-1194.
2. Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H. // Z. Naturforsch. 1983. Bd. B38, N 8. S. 924-929.
3. Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H. // Rev. chim. minér. 1983. Vol 20, N 1. P. 78-87.
4. Eisenmann B., Schrod H., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1984. Vol. 19, N 3. P. 293-298.
5. Dittmar G. // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1979. Bd. 453, N 6. S. 68-78.
6. Brinkmann C., Eisenmann B., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1985. Vol. 20, N 10. P. 1207-1211.
7. Dogguy M., Carcaly C., Rivet J., Flahaut J. // Less-Common. Metals. 1977. Vol.51, N 2. P. 181-199.
8. Гогишвили О.Ш., Дегальцев А.Н., Кононов Г.Г., Лавриненко И.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 4. С. 570-573.
9. Гогишвили О.Ш., Кононыхин В.С., Лавриненко И.П., Лалыкин С.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 3. С. 372-375.
10. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Лев Е.Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6, № 5. С. 864-867.
11. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Соколова И.Ф. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 1. С. 129.
12. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф., Кошкин В.М., Белова Е.К. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137, № 1. С. 68-71.
13. Аверкиева Г.К., Вайполин А.А., Горюнова Н.А. // Исследования по полупроводникам. Кишинев: Картия Молдовеняскэ, 1964. С. 44-56.
14. Rivet J., Flahaut J., Laruelle P. // C.r. Acad. sci. 1963. Vol.257, N 1. P. 161-164.
15. Баланевская А.Э., Бергер Л.И., Петров В.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 5. С. 810-813.
16. Глазов В.М., Зотова Т.Б., Карагодин Ю.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12, № 1. С. 19-22.
17. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф., Белова Е.К., Атрошенко Л.В. // Кристаллография. 1961. Т. 6, № 6. С. 960-964.
18. Довлетов К., Крживицкая С.Н., Ташлиев К. и др. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1974. № 3. С. 104-107.
19. Абрикосов Н.Х., Макалатия Т.Ш., Шелимова Л.Е., Авилов Е.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 8. С. 1398-1402.

20. Довлетов К., Ташлиев К. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1978. № 2. С. 24-27.
21. Плачкова С.К., Один И.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 4. С. 588-592.
22. Плачкова С.К., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 8. С. 2091-2096.
23. Борисова Л., Дечева Ст., Димитрова Ст. и др. // Годишн. Софийск. ун-та. Физ. фак. 1968/1969 1971. Т. 63. С. 137-144.
24. Абрикосов Н.Х., Димитрова Ст.К., Карпинский О.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 1. С. 55-59.
25. Бушмарина Г.С., Константинов П.П., Лев Е.Я., Сысоева Л.М. // Изв. СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 8. С. 1392-1397.
26. Плачкова С.К., Один И.Н., Шер А.А., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 7. С. 1199-1202.
27. Плачкова С.К., Один И.Н., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 3. С. 403-408.
28. Blachnik R., Gather B. // J. Less-Common Metals. 1978. Vol. 60, N 1. P. 25-32.
29. Плачкова С.К., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26, № 9. С. 2534-2538.
30. Gorochov O. // Bull. Soc. chim. France. 1968. N 6. P. 2263-2275.
31. Gorochov O., Flahaut J. // C.r. Acad. sci. 1967. Vol. C264, N 26. P. 2153-2155.
32. Katty A., Gorochov O., Letoffe J.M. // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 38, N 2. P. 259-263.
33. Rysanek N., Laruelle P., Katty A. // Acta crystallogr. 1976. Vol. B32, N 3. P. 692-696.
34. Geller S. // Ztschr. Kristallogr. 1979. Bd. 149, N 1/2. S. 31-47.
35. Unterrichter J., Range K.-J. // Z.Naturwiss. 1978. Bd. B33, N 8. S. 866-872.
36. Рогачева Е.И., Мелихова А.Н., Лаптев С.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 3. С. 397-401.
37. Gorochov O. // C.r. Acad. sci. 1968. Vol. C266, N 14. P. 1059-1062.
38. Legendre B., Rouland J.C., Souleau C. // C.r. Acad. sci. 1977. Vol. C284, N 12. P. 451-454.
39. Brinkmann C., Eisenmann B., Schäfer H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1984. Bd. 517, N 10. S. 143-148.
40. Глазов В.М., Нагиев В.А., Заргарова М.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 3. С. 569-571.
41. Глазов В.М., Нагиев В.А., Нуриев Р.С. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 5. С. 116-120.
42. Глазов В.М., Нагиев В.А., Нуриев Р.С. // Термодинамические свойства металлических сплавов. Ваку: Элм, 1975. С. 376-379.
43. Куция Н.М., Ставрианидис С.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 8. С. 1302-1303.
44. Quenez P., Khodadad P. // Bull. soc. chim. France. 1969. N 1. P. 3-5.
45. Заргарова М.И., Акперов М.М. // Азерб. хим. журн. 1972. № 2. С. 124-129.
46. Заргарова М.И. // Докл. АН АзербССР. 1972. Т. 28. С. 27-31.
47. Kra G., Eholie R., Flahaut J. // Ann. chim. (France). 1978. Vol. 3, N 4/5. P. 257-277.
48. Fenske D., Schnering H.G. // Angew. Chem. 1983. Bd. 95, N 5. S. 420-421.
49. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т., Шаламберидзе Р.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 4. С. 605-609.

50. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1977. С. 78-80.
51. Мелихова А.Н., Рогачева Е.И., Обьедков А.Г., Коломоец Н.В. // Рукопись деп. в УкрНИИТИ 1.02.80, № 1905 Дел.
52. Магунов Р.Л., Заколюдажная О.В., Ковалевская Н.И., Шерстюк Л.Г. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24, № II. С. 3133-3134.
53. Насиров Я.Н., Заргарова М.И., Акперов М.М. // Докл. АН АзербССР. 1968. Т. 24, № 7. С. 28-31.
54. Насиров Я.Н., Заргарова М.И., Гамидов Р.С., Акперов М.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 5. С. 990-991.
55. Khalilov Kh.M., Nasirov Ya.N., Kuliev B.B. et al. // Phys. status solidi. 1969. Vol. 31, N. 2. P.K113-K115.
56. Kra G., Eholie R., Flahaut J. // C.r. Acad. sci. 1977. Vol. C284, N 21, P. 889-892.
57. Сысоева Л.М., Лев Е.Я., Коломоец Н.В. // Физ. и техн. полупроводн. 1970. Т. 4, № 7. С. 1359-1364.
58. Рогачева Е.И., Панасенко Н.М., Мелихова А.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 7. С. 1226-1229.
59. Заргарова М.И., Акперов М.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 7. С. 1138-1141.
60. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 7. С. 1204-1208.
61. Палатник Л.С., Рогачева Е.И., Мелихова А.Н., Дзюбенко Н.И. // Химия и физика халькогенидов. Киев: Наук. думка, 1977. С. 63-65.
62. Рогачева Е.И., Мелихова А.Н., Воинова Л.Г., Серегин П.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 4. С. 636-640.
63. Woolley J.C. // J.Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112, N 9. P. 906-908.
64. Насиров Я.Н., Заргарова М.И., Акперов М.М. // Докл. АН АзербССР. 1968. Т. 24, № 8-10.
65. Бигвава А.Д., Кунчулия Э.Д., Коробов В.К., Швангирадзе Р.Р. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 8. С. 1304-1306.
66. Жигарева Н.К., Иванова А.Б., Мелихова А.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 10. С. 1777-1779.
67. Горне Г.В., Козьма А.А., Мелихова А.Н., Рогачева Е.И. // Рукопись деп. в УкрНИИТИ 4.03.82. № 3327.
68. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т., Робакидзе Б.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 8. С. 1426-1430.
69. Рогачева Е.И., Панасенко Н.М., Мелихова А.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 10. С. 1800-1804.
70. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б., Саттар-заде И.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 5. С. 764-768.
71. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 6. С. 1531-1537.
72. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 19-21.
73. Eulenberger G. // J. Solid. State Chem. 1984. Vol. 55, N 3. P. 306-313.
74. Toure A.A., Kra G., Eholie R. // C.r. Acad. sci. 1987. Ser. 2. Vol. 304, N 9. P. 411-414.
75. Насиров Я.Н., Заргарова М.И., Акперов М.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 9. С. 1657-1658.
76. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б. // Азерб. хим. журн. 1983. № 1. С. 121-124.

77. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 1. С. 55-59.
78. Алиев О.М., Курбанов Т.Х., Мухтарова З.М. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 10. С. 2628-2630.
79. Мухтарова З.М., Курбанов Т.Х., Алиев О.М. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 5. С. 1332-1333.
80. Zygmunt A. // Phys. status solidi. 1977. Vol A43, N 2. P. 573-577.
81. Shu Han Wan, Ollitrault-Fichet R., Flahaut J. // J. Solid. State Chem. 1987. Vol. 69, N 1. P. 55-66.
82. Maneglier-Lacordaire S., Rivet J., Khodadad P., Flahaut J. // Bull. Soc. chim. France. 1973. N 6, Pt. 1. P. 1930-1935.
83. Maneglier-Lacordaire S., Besançon P., Rivet J., Flahaut J. // J. Non-Cryst. Solids. 1975. Vol. 18, N 3. P. 439-454.
84. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 10. С. 1659-1663.
85. Bordas S., Geli M., Casas-Vazquez I. et al. // Thermochim. acta. 1980. Vol. 37, N 2. P. 197-207.
86. Krebs H., Grün K., Kallen D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1961. Bd. 312, N 5/6. 307-313.
87. Krebs H., Langner D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1964. Bd. 334, N 1/2. S. 37-49.
88. Абрикосов Н.Х., Вассерман А.М., Порецкая Л.В. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123, № 2. С. 279-281.
89. Mazelsky R., Libell M.S., Kramer W.E. // J.Chem. Phys. 1962. Vol. 37, N 1. P. 45-47.
90. Bierly J.N., Muldower L., Beckmann O. // Acta metallurg. 1963. Vol. 11, N 5. P. 447-454.
91. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 7. С. 1109-1114.
92. Fano V., Fedeli G., Maniezzi E., Ortalli I. // Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectrosc. Bucharest. 1977. Vol. 1. P. 69-70.
93. Абрикосов Н.Х., Новикова С.И., Шелимова Л.Е., Жданова В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 11. С. 1895-1898.
94. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 241-246.
95. Rehwalder W., Lang G.K. // J. Phys. C.: Solid. State. Phys. 1975. Vol. 8, N 20. P. 3287-3296.
96. Lefkowitz I., Shields M. // J. Cryst. Growth. 1970. Vol. 6., N 2. P. 143-146.
97. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 10. С. 1664-1669.
98. Nikolič P.M. // J. Phys. (Brit. J. Appl. Phys.). 1969. Vol. D2, N 3. P. 383-388.
99. Hohnke D.K., Holloway H., Kaiser S. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. Vol. 33, N 11. P. 2053-2062.
100. Woolley J.C., Nikolič P. // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112, N 1. P. 82-84.
101. Бигвава А.Д., Кунчулия А.Д., Моисеенко С.С. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 12. С. 2089-2091.
102. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В., Метлин Ю.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 2. С. 270-274.
103. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Бессонов В.И. // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 1. С. 180-183.
104. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 9. С. 1586-1590.

- I05. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Авилов Е.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 237-240.
- I06. Гогишвили О.Ш., Дегальцев А.Н., Кононов Г.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 6. С. 925-927.
- I07. Гогишвили О.Ш., Кононов Г.Г., Кононыхин В.С., Лавриненко И.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 6. С. 893-895.
- I08. Карбанов С.Г., Белоусов В.И., Сидоров Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, № 1. С. 216-217.
- I09. Krebs H., Grün K., Kallen D., Lippert W. // Z. anorg. und allg. Chem. 1961. Bd. 308, N 1/6. S. 200-211.
- I10. Виноградова Г.З., Дембовский С.А., Копейкина А.Н., Лужная Н.П. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20, № 5. С. 1367-1372.
- I11. Vinogradova G.Z., Dembovsky S.A., Kopeikina A.N., Luzhnaya N.P. // Mater. Res. Bull. 1976. Vol. 11, N 5. P. 513-516.
- I12. Абрикосов Н.Х., Кожарина Т.П., Орлова Г.М., Панус В.Р. // Вестн. ЛГУ. 1977. № 4. С. 146-149.
- I13. Shu H.-W., Jaulmes S., Mazurier A., Ollitrault-Fichet R. // C.r. Acad. sci. 1986. Ser. 2. Vol. 302, N 8. P.557-560.
- I14. Shu H.-W., Jaulmes S., Ollitrault-Fichet R., Flahaut J. // J. Solid State Chem. 1987. Vol. 69, N 1. P. 48-54.
- I15. Kuypers S., Van Tendeloo G., Van Landuyt J. et al. // C.r. Acad. sci. 1987. Ser. 2. Vol. 305, N 6. P. 433-436.
- I16. Kuypers S., Van Tendello G., Van Landuyt J. et al. // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73, N 1. P. 192-205.
- I17. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 3. С. 475-481.
- I18. Bordas S., Clavaguera-Mora M.T., Legendre B., Hancheng Chhay. // Thermochim. acta. 1986. Vol. 107. P. 239-265.
- I19. Legendre B., Hancheng Chhay, Bordas S., Clavaguera-Mora M.T. // Thermochimi. acta. 1984. Vol. 78, N 1/3. P. 141-157.
- I20. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 5. С. 811-814.
- I21. Бигвава А.Д., Коробов В.К., Кунчулия Э.Д. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 6. С. 928-932.
- I22. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 2. С. 204-207.
- I23. Skoroparov A.S., Valevsky B.L., Skums V.F. et al. // Thermochim. acta. 1985. Vol. 90. P. 331-334.
- I24. Петров И.И., Имамов Р.М., Пинскер З.Г. // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 3. С. 417-421.
- I25. Hulliger F. // Ser. Phys. and Chem. of Materials with Layered Structures. N. Y.: D. Reidel Publ. Comp. USA. 1976. Vol. 5. P. 203-210.
- I26. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т., Добрынина Н.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 4. С. 568-571.
- I27. Агаев К.А., Талыбов А.Г. // Кристаллография. 1966. Т. 11, № 3. С. 454-456.
- I28. Frumar M., Tichý L., Horák J., Klikorka J. // Mater. Res. Bull. 1972. Vol. 7, N 10. P. 1075-1085.
- I29. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 8. С. 808-811.
- I30. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Макалатия Т.Ш., Шелимова Л.Е. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 12. С. 2168-2175.
- I31. Рогачева Е.И., Лаптев С.А., Дудкин Л.Д. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 11. С. 1827-1831.

- I32. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 10. С. 1798-1803.
- I33. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломоец Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 12. С. 2120-2124.
- I34. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 1. С. 57-59.
- I35. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Кристаллография. 1971. Т. 16, № 5. С. 918-922.
- I36. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Некоторые вопросы химии и физики полупроводн. сложн. состава. Ужгород: Ужгород. ун-т. 1970. С. 158-163.
- I37. Агаев К.А., Талыбов А.Г., Семилетов С.А. // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 1. С. 59-62.
- I38. Петров И.И., Имамов Р.М. // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 1. С. 168-170.
- I39. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 7. С. 1221-1223.
- I40. Агаев К.А., Семилетов С.А. // Кристаллография. 1965. Т. 10, № 1. С. 109-112.
- I41. Гогишвили О.Ш., Дегальцев А.Н., Кононов А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 7. С. 1108-1111.
- I42. Пашинкин А.С., Малкова А.С., Беляк А.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 4. С. 773-774.
- I43. Ставрианидис С.А., Куция А.А., Кейян Г.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 10. С. 1757-1758.
- I44. Алиджанов М.А., Ализаде М.З., Вагабова Л.К. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 5. С. 911-913.
- I45. Кейян Г.А., Куция А.А., Маркелия Р.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 6. С. 1031-1032.
- I46. Johnston W.D., Sestrich D.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 19. N 3/4. P. 229-236.
- I47. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е. // Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 182-186.
- I48. Абрикосов Н.Х., Авилов Е.С., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 255-260.
- I49. Дудкин Л.Д., Евдокимов А.И., Мелихова А.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 8. С. 1539-1540.
- I50. Дудкин Л.Д., Коломоец Н.В., Мелихова А.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 2. С. 212-216.
- I51. Chomentowski M., Rodot H., Villers G., Rodot M. // C. r. Acad. sci. 1965. Vol. 261, N 11. P. 2198-2201.
- I52. Мелихова А.Н., Рогачева Е.И., Обьедков А.Г., Горне Г.В. // Рукопись деп. в УкрНИИТИ 1.02.80. № 1904 Деп.
- I53. Акперов М.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 10. С. 1914.
- I54. Абрикосов Н.Х., Багаева Л.А., Дудкин Л.Д. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 10. С. 1680-1686.
- I55. Кахраманов К.Ш., Заргарова М.И., Магерамов А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 1. С. 43-47.
- I56. Абрикосов Н.Х., Петрова Л.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 10. С. 1834-1837.
- I57. Абрикосов Н.Х., Петрова Л.И., Дудкин Л.Д. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 3. С. 376-384.

158. Абрикосов Н.Х., Петрова Л.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 1. С. 39-42.
159. Заргарова М.И., Кулиев А.З., Кахраманов К.Ш., Магерамов А.А. // Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4379-76 Деп.
160. Ставрианидис С.А., Маркелия Р.А., Моисеенко С.С. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 3. С. 431-433.
161. Заргарова М.И., Кулиев А.З., Кахраманов К.Ш., Магерова А.А. // Азерб. хим. журн. 1975, № 3. С. 116-119.
162. Алиджанов М.А., Дадашев И.Ш., Вагабова Л.К., Сафаралиев Г.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 9. С. 1587-1588.

Г л а в а 6

СИСТЕМА НА ОСНОВЕ SnS

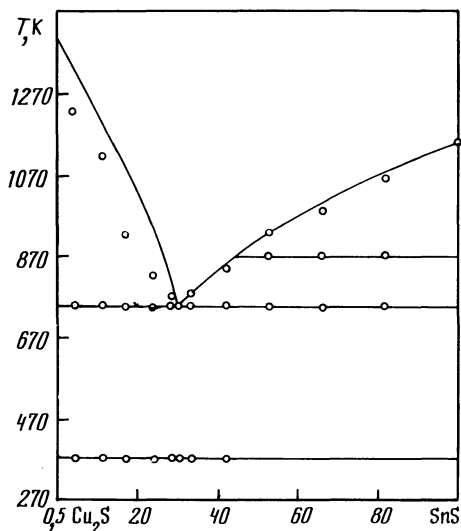
Система $\text{SnS}-\text{Cu}_2\text{S}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{Cu}_2\text{S}$ (рис. 6.1) эвтектического типа [1]. Эвтектика содержит 69 % Cu и кристаллизуется при 753 К. Термические эффекты при 373 и 873 К соответствуют полиморфным превращениям Cu_2S и SnS . Взаимной растворимости исходных компонентов не обнаружено.

В тройной системе $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{S}$ образуется соединение $\text{Cu}_6\text{Sn}_2\text{S}_6$, плавящееся при 797 К и имеющее плотность $5,02 \text{ г/см}^3$ [2]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением плотности микротвердости [1,2].

Система $\text{SnS}-\text{CaS}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{CaS}$ эвтектического типа [3]. Эвтектика содержит 10 % CaS и кристаллизуется при 1103 К.



Р и с. 6.1. Диаграмма состояния системы $\text{SnS}-0,5\text{Cu}_2\text{S}$ [1]

Система SnS-BaS

В системе SnS-BaS образуются две области твердых растворов: твердые растворы на основе SnS и BaSn_2S_3 (А), причем последние характеризуются переходом порядок-беспорядок при 953 К [4]. В системе образуются соединения А и BaSnS_2 (В). Соединение А может существовать в двух модификациях ромбической структуры с параметрами элементарной ячейки $a = 11,583 \text{ \AA}$, $b = 7,038 \text{ \AA}$, $c = 7,589 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 5,055 и 4,819 г/см³ (низкотемпературная модификация) и $a = 11,58 \text{ \AA}$, $b = 14,98 \text{ \AA}$, $c = 15,18 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 5,055 и 4,828 г/см³ (высокотемпературная модификация) [4]. Это соединение может кристаллизоваться и в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,139 \text{ \AA}$, $b = 13,493 \text{ \AA}$, $c = 12,235 \text{ \AA}$, $\beta = 108,49^\circ$ и рентгенографической плотностью 4,88 г/см³ [5].

Соединение В кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами $a = 12,000 \text{ \AA}$, $b = 8,381 \text{ \AA}$, $c = 4,606 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 4,612 и 4,586 г/см³ соответственно [4]. В интервале 50-100 % BaS в системе существует смесь BaS и В. Исходные образцы отжигали при 920 и 1070 К в течение 3-5 дней [4].

Система SnS-ZnS

В сфалерите, перекристаллизованном из раствора в расплаве SnS содержится $6 \cdot 10^{-3} \%$ Sn [6]. Растворимость ZnS в SnS определяли по потере массы исходного образца ZnS в результате его взаимодействия с расплавом SnS.

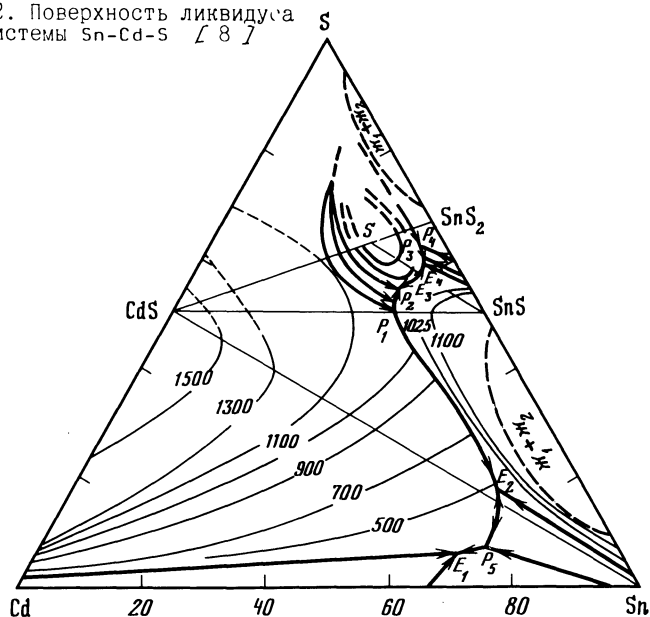
Система SnS-Cd

Система SnS-Cd является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Cd-S, пересекающим две вторичные тройные системы SnS-Sn-CdS и CdS-Sn-Cd [7,8]. Со стороны Cd полное затвердевание фаз заканчивается при 415 К и соответствует составу 35 % SnS. Вторая тройная эвтектики кристаллизуется при 455 К и 52 % SnS. В интервале 58-100 % SnS температура ветви первичной кристаллизации SnS постепенно уменьшается от 1154 до 1093 К. При 1093 К происходит совместная кристаллизация CdS и твердого раствора на основе SnS с содержанием не более 1% Cd.

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Cd-S (рис. 6.2) имеет 11 полей первичной кристаллизации фаз, причем область первичной кристаллизации серы вырождена [8]. Со стороны Sn-S в системе существуют две области расслаивания. Нонвариантные равновесия в системе приведены в табл. 6.1.

Исходные образцы отжигали при 420 К в течение 200 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [7,8].

Р и с. 6.2. Поверхность ликвидуса
тройной системы Sn-Cd-S [8]



Т а б л и ц а 6.I

Нонвариантные равновесия в тройной системе Sn-Cd-S [8]

Обозначение	T, К	Реакция
E ₁	415	ж \rightleftharpoons CdS + Cd + β -(Sn)
E ₂	455	ж \rightleftharpoons CdS + SnS + Sn
E ₃	750	ж \rightleftharpoons A + B + SnS
E ₄	810	ж \rightleftharpoons B + SnS + Sn ₃ S ₄
P ₁	860	ж + CdS \rightleftharpoons C + Sn ₃ S ₄
P ₂	830	ж + C \rightleftharpoons A + SnS
P ₃	865	ж + Sn ₂ S ₃ \rightleftharpoons B + Sn ₃ S ₄
P ₄	920	ж + SnS ₂ \rightleftharpoons B + Sn ₂ S ₃
P ₅	448	ж + Sn \rightleftharpoons β -(Sn) + CdS

П р и м е ч а н и е. A - CdSn₃S₃, B - CdSn₂S₅, C - Cd₂Sn₂S₄.

Система SnS-CdSn₂S₅

Диаграмма состояния системы SnS-CdSn₂S₅ эвтектического типа [8]. Эвтектика кристаллизуется при 903 К и содержит 77 % SnS. Исходные образцы отжигали при 420 К в течение 200 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [8].

Система SnS-CdS

Диаграмма состояния системы SnS-CdS (рис. 6.3) эвтектического типа [8,9]. Эвтектика содержит 13 % CdS и кристаллизуется при 1104 К [9] (27 % CdS и 1023 К [8]). В твердом состоянии наблюдается полиморфное превращение SnS. При 920 К взаимная растворимость SnS и CdS не превышает 1 % [9] (растворимость CdS в SnS при комнатной температуре достигает 4 % [8]). Если синтез твердых растворов проводить при давлении $2 \div 3 \cdot 10^9$ Па и температуре 870-1070 К в течение 1-4 ч, то твердые растворы на основе CdS образуются до 30 % SnS [10].

Исходные образцы отжигали при 920 К в течение 250 ч [9] (при 420 К в течение 200 ч [8]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [8,9].

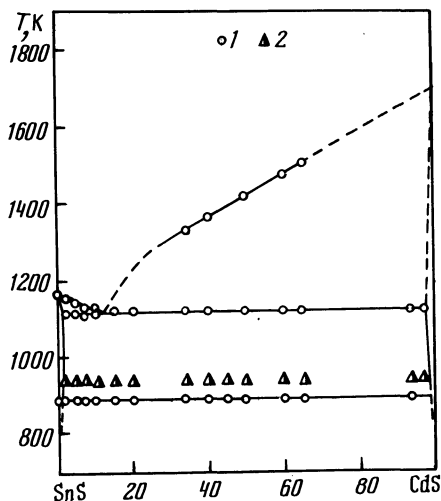
Система SnS-HgS

Диаграмма состояния системы SnS-HgS (рис. 6.4) эвтектического типа [11]. Эвтектика содержит 52 % HgS и кристаллизуется при 835 К. Растворимость HgS в SnS при эвтектической температуре не превышает 2 %, а SnS в HgS - 3 %. При 858 К происходит полиморфное превращение SnS, а при 620 К - превращение киновари в метациннабарит.

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 1200 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [11].

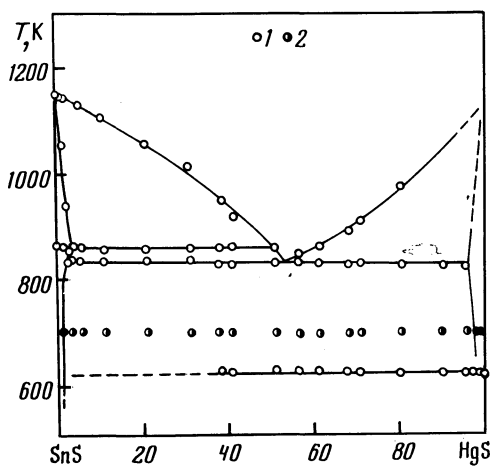
Система SnS-Ga₂S₃

Диаграмма состояния системы 2SnS-Ga₂S₃ представлена на рис. 6.5 [12]. В системе существуют два соединения SnGa₆S₁₀ (А) и Sn₂Ga₂S₅



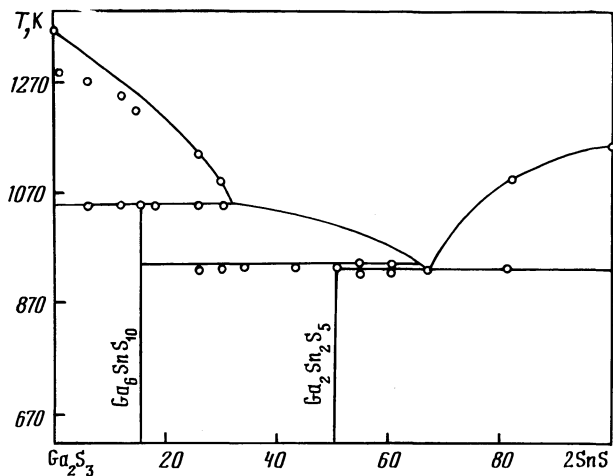
Р и с. 6.3. Диаграмма состояния системы SnS-CdS [9]

I - ДТА, 2 - двухфазные образцы



Р и с. 6.4. Диаграмма состояния системы SnS-HgS [11]

I - одно и 2 - двухфазные образцы, 3 - ДТА



Р и с. 6.5. Диаграмма состояния системы $2\text{SnS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$
[I2]

(В), образующиеся по перитектической реакции соответственно при 1050 и 935 К. Эвтектика содержит 66 % (2SnS) и кристаллизуется при 932 К. В интервале 20-60 % (2SnS) обнаружена область стеклообразования.

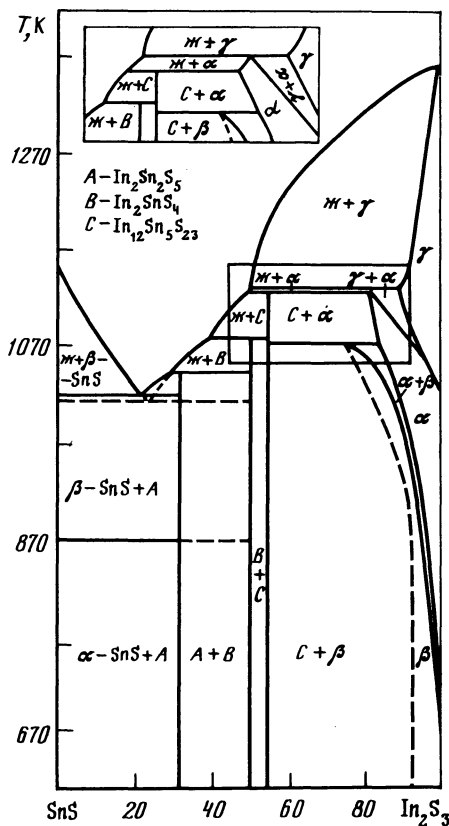
Соединение В кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,233 \text{ \AA}$, $b = 12,44 \text{ \AA}$, $c = 10,88 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 4,23 и $4,30 \text{ г/см}^3$ соответственно [I2, I3].

Соединение В синтезировали взаимодействием простых сульфидов при 903 К [I3], а его монокристаллы получали путем отжига при 870 К в течение месяца [I2]. Система исследована методами ДТА и РФА [I2].

Система $\text{SnS}-\text{In}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{In}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 6.6 [I4, I5]. Эвтектика содержит 22 % In_2S_3 и кристаллизуется при 1026 К. В системе образуются соединения $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ (А), In_2SnS_4 (В) и $\text{In}_{12}\text{Sn}_5\text{S}_{23}$ (С), плавящиеся инконгруэнтно соответственно при 1048, 1083 и 1129 К. Соединения В и С кристаллизуются в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 28,61 \text{ \AA}$, $b = 3,85 \text{ \AA}$, $c = 15,83 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ$ и $a = 28,00 \text{ \AA}$, $b = 3,85 \text{ \AA}$, $c = 15,58 \text{ \AA}$, $\beta = 122^\circ$ [I4, I5]. В работах [I6, I7] соединению В приписана формула $\text{In}_{11}\text{Sn}_{5,5}\text{S}_{22}$ и параметры элементарной ячейки $a = 15,636 \text{ \AA}$, $b = 14,627 \text{ \AA}$, $c = 3,847 \text{ \AA}$, $\beta = 97,38^\circ$, пикнометрическая плотность - $4,98 \text{ г/см}^3$. Кроме того, авторами [I7, I8] обнаружено соединение $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$ (D) (близко по составу к соединению С [I4, I5]), кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 37,917 \text{ \AA}$, $b = 13,758 \text{ \AA}$, $c = 3,8433 \text{ \AA}$, $\beta = 91,20^\circ$ и пикнометрической плотностью $4,98 \text{ г/см}^3$.

При 1076 К в системе протекает перитектоидное превращение твердых растворов на основе In_2S_3 , а при 1133 К - перитектическое разложение этих



Р и с. 6.6. Диаграмма состояния системы $SnS-In_2S_3$ [14,15]

же твердых растворов [14,15]. При 1017 К кристаллизуется метастабильная эвтектика (ее состав - 25 % In_2S_3), затрудняющая образование соединения А. Область твердых растворов со стороны In_2S_3 достигает 8 % SnS , а со стороны SnS область гомогенности не обнаружена.

В тройной системе $Sn-In-S$ обнаружены также соединения $In_5Sn_{0,5}S_7$ (Е) и $In_6Sn_8S_{19}$ (F), кристаллизующиеся в моноклинной структуре с параметрами: Е - $a = 9,047 \text{ \AA}$, $b = 17,013 \text{ \AA}$, $c = 3,873 \text{ \AA}$, $\beta = 101,72^\circ$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 4,88 и 4,89 г/см³ [19]; F - $a = 29,253 \text{ \AA}$, $b = 3,819 \text{ \AA}$, $c = 15,528 \text{ \AA}$, $\beta = 121,85^\circ$ [20].

Соединения В и D получали сплавлением или спеканием SnS и In_2S_3 [16-18], соединение Е - сплавлением элементарных веществ при 1170 К в течение 24 ч [19], соединение F - твердофазной реакцией смеси In_2S_3 , SnS и SnS_2 с последующим отжигом при 1070 К в течение недели

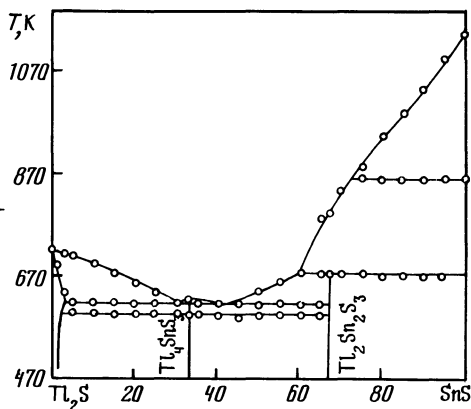
[/ 20 /]. Монокристаллы соединений А, В и С получали методом ХТР (носитель - иод) [/ 14,15 /].

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 4-5 дней [/ 14,15 /]. Система исследована методами ДТА и РФА [/ 14,15 /].

Система SnS-I₁₂S

Диаграмма состояния системы SnS-I₁₂S представлена на рис. 6.7 [/ 21 /]. В подсистеме SnS-I₁₄SnS₃ эвтектика содержит 40 % SnS и кристаллизуется при 618 К, а в подсистеме I₁₂S-I₁₄SnS₃ она вырождена и практически совпадает с температурой плавления I₁₄SnS₃. Перитектическая точка находится при 60 % SnS. Тепловой эффект при 868 К соответствует фазовому превращению SnS.

Р и с. 6.7. Диаграмма состояния системы SnS-I₁₂S [/ 21 /]



В системе образуются соединения I₁₄SnS₃, плавящееся конгруэнтно при 623 К и претерпевающее полиморфное превращение при 600 К, и I₁₂Sn₂S₃, плавящееся инконгруэнтно при 679 К [/ 21,22 /] и кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 13,887 \text{ \AA}$, $b = 7,742 \text{ \AA}$, $c = 7,267 \text{ \AA}$, $\beta = 105,39^\circ$ [/ 23 /].

Растворимость SnS в I₁₂S при 620 К составляет 2 %. Областей гомогенности на основе других фаз не обнаружено [/ 21 /].

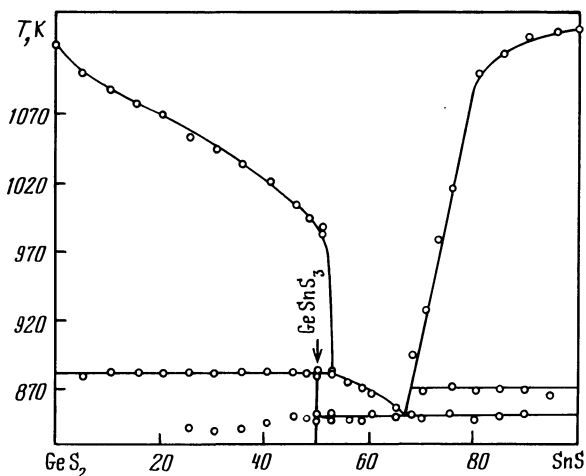
Монокристаллы I₁₂Sn₂S₃ получали медленным охлаждением смеси I₁₂S + 2SnS от температуры 700 К [/ 23 /]. Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 400 ч [/ 21 /]. Система исследована методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости [/ 21 /].

Система SnS-EuS

В системе SnS-EuS при различном соотношении исходных веществ обнаружена смесь SnS и EuS [/ 24 /].

Система SnS-GeS₂

Диаграмма состояния системы SnS-GeS₂ приведена на рис. 6.8 [25]. Эвтектика содержит 66 % SnS и кристаллизуется при 853 К. Перитектическая точка находится при 52 % SnS. Тепловые эффекты при 873 К соответствуют фазовому превращению SnS.



Р и с. 6.8. Диаграмма состояния системы SnS-GeS₂ [25]

В системе образуется соединение SnGeS₃, плавящееся инконгруэнтно при 886 К [25] и кристаллизующееся в моноклинной структуре 26,27 с параметрами элементарной ячейки $a = 7,269 \text{ \AA}$, $b = 10,220 \text{ \AA}$, $c = 6,873 \text{ \AA}$ и $\beta = 105,440^\circ$ [26,27].

Исходные образцы отжигали при 810 К в течение 200 ч. Монокристаллы SnGeS₃ получали методом сублимации [25]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА.

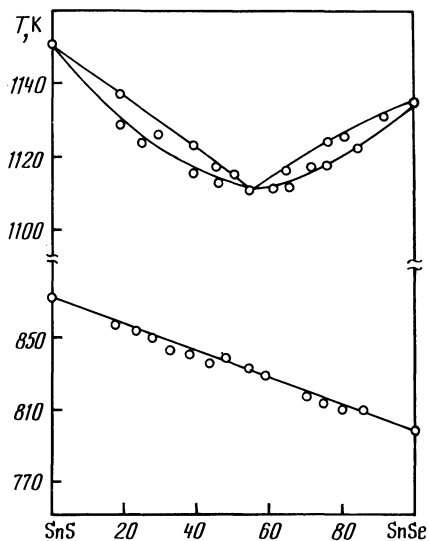
Система SnS-SnSe

Диаграмма состояния системы SnS-SnSe (рис. 6.9) принадлежит к типу III по классификации Розебома [28,29]. Минимум находится при 50 % SnS и 1126 К. Параметры элементарной ячейки и ширина запрещенной зоны в зависимости от состава изменяются линейно [29].

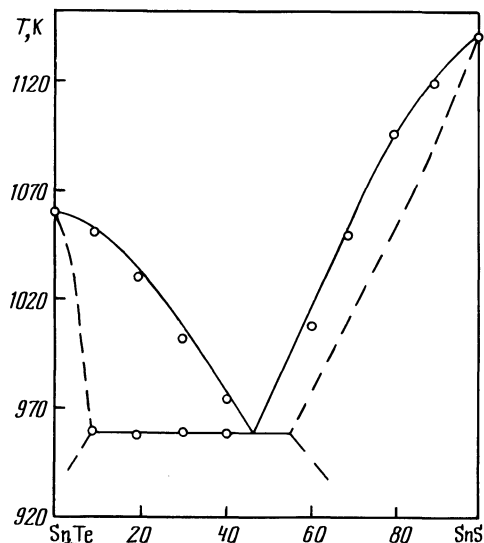
Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 500 ч [28]. Монокристаллы твердых растворов получали методом ХТР [28] и направленной кристаллизации [29]. Система исследована методами ДТА и РФА [28,29].

Система SnS-SnTe

Диаграмма состояния системы SnS-SnTe (рис. 6.10) эвтектического типа [30]. Растворимость SnS в SnTe достигает 10 % [30] (40 % [31]), а растворимость SnTe в SnS составляет 40 % [30] (20 % [31]).



Р и с. 6.9. Диаграмма состояния системы SnS-SnSe [28]



Р и с. 6.10. Диаграмма состояния системы SnS-SnTe [30]

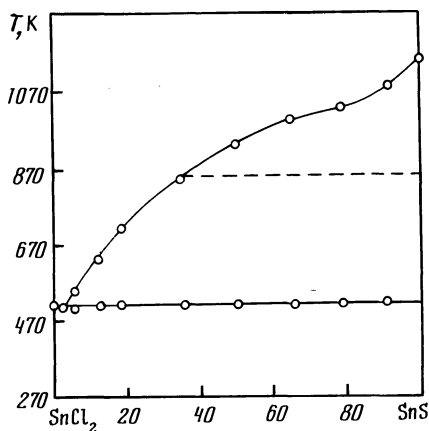
Исходные образцы отжигали при 1270 К в течение 8 ч, а затем при 720 К в течение 40 ч [31]. Система исследована методами ДТА и РФА [30,31].

Система SnS-SnCl₂

Диаграмма состояния системы SnS-SnCl₂ (рис. 6.11) эвтектического типа [32,33]. Эвтектика содержит 2,8 % SnS и кристаллизуется при 413 К [32] (3,2 % SnS и 417 К [33]).

В тройной системе Sn-Cl-S образуется соединение Sn₂Cl₂S₃ [34] не растворимое в воде, HCl, H₂SO₄ и толуоле, но разлагающееся под действием HNO₃ и щелочей. Пикнометрическая плотность его равна 3,48 г/см³.

Соединение Sn₂Cl₂S₃ получали сплавлением серы с SnCl₂ при 310-320 К в течение 8 ч [34]. Система исследована методами ДТА и РФА [32,33].



Р и с. 6.11. Диаграмма состояния системы SnS-SnCl₂ [32,33]

Система SnS-SnBr_2

Диаграмма состояния системы SnS-SnBr_2 приведена на рис. 6.12 [33, 35]. Эвтектика содержит 5 % SnS и кристаллизуется при 468 К [35] (4,3 % SnS и 503 К [33]). В системе обнаружено соединение Sn_2SBr_2 , плавящееся инконгруэнтно при 508 К и кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 12,239 \text{ \AA}$ и $c = 4,390 \text{ \AA}$ [35,36]. Рентгенографическая плотность Sn_2SBr_2 равна $5,01 \text{ г/см}^3$, а пикнометрическая - $4,88 \text{ г/см}^3$ [36]. Термические эффекты при 863 К связаны с полиморфным превращением SnS .

Согласно [33] в системе существует соединение $\text{Sn}_9\text{S}_2\text{Br}_{14}$, плавящееся инконгруэнтно при 523 К, а по данным [37] - соединение $\text{Sn}_7\text{Br}_{10}\text{S}_2$, кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 12,185 \text{ \AA}$, $c = 4,418 \text{ \AA}$ и рентгенографической плотностью $4,95 \text{ г/см}^3$.

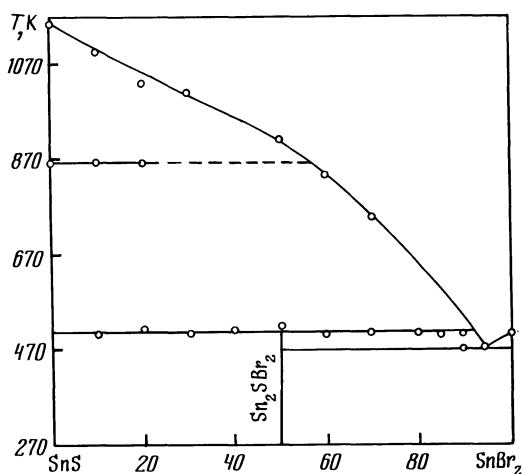


Рис. 6.12. Диаграмма состояния системы SnS-SnBr_2 [35]

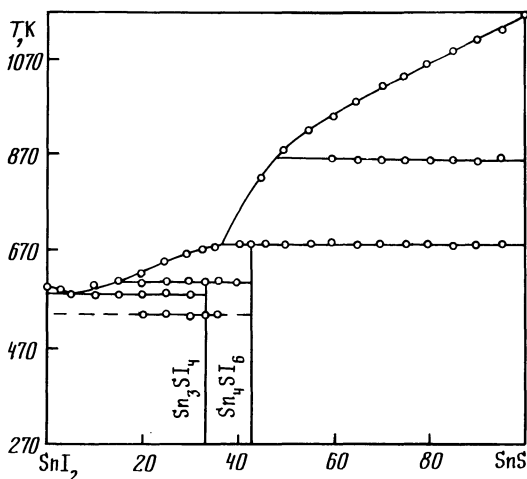
Соединение Sn_2SBr_2 получали прямым взаимодействием исходных бинарных компонентов при 490-500 К в течение трех дней, а его игольчатые монокристаллы синтезировали методом сублимации [35,36]. Монокристаллы $\text{Sn}_7\text{Br}_{10}\text{S}_2$ выращивали методом кристаллизации из расплава в атмосфере азота [37].

Система исследована методами ДТА и РФА [33,35,36].

Система SnS-SnI_2

Диаграмма состояния системы SnS-SnI_2 представлена на рис. 6.13 [35, 38]. Эвтектика содержит 5 % SnS и кристаллизуется при 583 К [38] (15 % SnS и 571 К [35]). В системе образуются соединения Sn_3SI_4 и

Р и с. 6.13. Диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{SnI}_2$ [38]



$\text{Sn}_7\text{S}_3\text{I}_8$, плавящиеся инконгруэнтно соответственно при 603 и 683 К [38]. Соединение Sn_3SI_4 имеет полиморфное превращение при 539 К. Термические эффекты при 863 К обусловлены полиморфным превращением SnS .

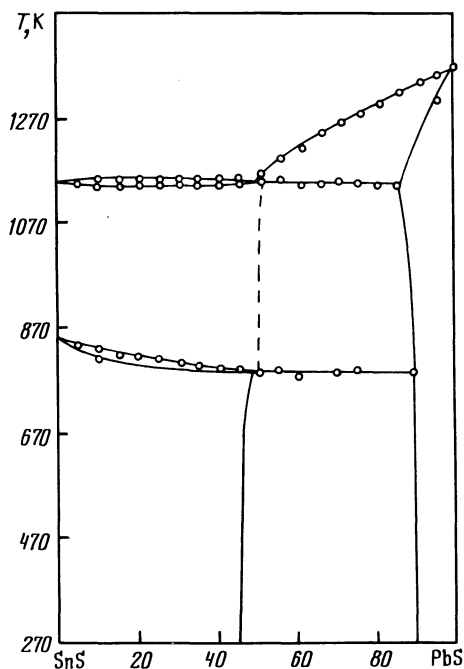
Согласно [35,36] в системе образуется соединение Sn_2SI_2 плавящееся инконгруэнтно при 687 К и имеющее полиморфное превращение при 598 К. Низкотемпературная модификация $\alpha\text{-Sn}_2\text{SI}_2$ кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 14,305 \text{ \AA}$, $b = 17,281 \text{ \AA}$, $c = 4,435 \text{ \AA}$, $v = 1100,28$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,08 и 5,21 г/см³ соответственно. Высокотемпературная модификация $\beta\text{-Sn}_2\text{SI}_2$ кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами $a = 17,51 \text{ \AA}$, $b = 25,43$, $c = 4,40 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 5,32 и 5,325 г/см³. По данным [39] в системе синтезировано соединение Sn_4SI_6 , кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами $a = 14,129 \text{ \AA}$, $b = 4,425 \text{ \AA}$, $c = 25,15 \text{ \AA}$, $v = 93,420$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,366 и 5,31 г/см³ соответственно.

В работе [35] при исследовании системы $\text{SnS}-\text{SnI}_2$ обнаружены слабые термические эффекты при 615 К в области 60-80 % SnI_2 , которые невозможно объяснить исходя из диаграммы состояния.

Исходные образцы отжигали при 550 К в течение 1300 ч [38]. Соединение SnSI_2 получали прямым взаимодействием исходных бинарных компонентов при 650-660 К [36]. а Sn_4SI_6 - отжигом при 550 К стехиометрических количеств SnS и SnI_2 [39]. Монокристаллы $\alpha\text{-Sn}_2\text{SI}_2$ получали путем отжига при 585 К в течение 13 дней, а $\beta\text{-Sn}_2\text{SI}_2$ - при 655 К в течение 7 дней с последующим быстрым охлаждением [35]. Система исследована методами ДТА и РФА [35,38].

Система SnS-PbS

Диаграмма состояния системы SnS-PbS (рис. 6.14) перитектического типа [40]. Температура перитектического превращения составляет 1171 К. Растворимость SnS в PbS составляет 10 % при 293 К и 15 % при 973 К [40] (20 % при 673 К [41], 10 % при 993 К [42]). Параметр элементарной ячейки твердых растворов на основе PbS уменьшается до 5,887 Å для сплава, насыщенного SnS [43]. Растворимость PbS в SnS достигает 45 % при перитектической температуре [40] (25 % при 673 К, 55 % при 913 К [42]).



Р и с. 6.14. Диаграмма состояния системы SnS-PbS [40]

По данным [3,41,43] в системе образуется соединение PbSnS_2 , имеющее ромбическую решетку, не изоструктурную SnS. При 670 К область гомогенности PbSnS_2 находится в интервале 30-52 % PbS [41,43]. При растворении SnS параметры элементарной ячейки PbSnS_2 уменьшаются (предел насыщения не установлен), а при растворении PbS - увеличиваются до значений $a = 4,048 \text{ Å}$, $b = 4,354 \text{ Å}$, $c = 11,352 \text{ Å}$ [43].

Согласно [32] диаграмма состояния системы SnS-PbS принадлежит к типу III по классификации Розебома с минимумом при 17 % PbS и 1111 К. В интервале 5-50 % PbS на термограммах обнаружены термические эффекты при 701 и 813 К [32], которые, по-видимому, соответствуют началу об-

разования γ -фазы (701 К) и окончанию перехода в однофазное состояние со структурой типа NaCl (813 К) [41].

Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 100 ч [40] (при 920 К в течение 100 ч [41]; при 970 К в течение 24 ч [43]; при 990 К со стороны PbS и при 910 К со стороны SnS в течение 70 ч [42]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро- твердости, электропроводности и термоЭДС [32, 40, 41, 43].

Система SnS-PbSe

Растворимость SnS в PbSe достигает 67% при 960 К, а растворимость PbSe в SnS составляет 40% при 890 К [42]. Исходные образцы отжигали при 890 и 960 К в течение 70 ч и исследовали методом РФА.

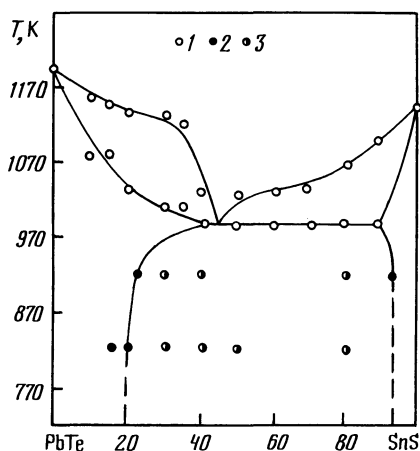
Система SnS-PbTe

Диаграмма состояния системы SnS-PbTe (рис. 6.15) эвтектического типа [44]. Эвтектика содержит 45 % SnS и кристаллизуется при 987 К. Со стороны PbTe образуются твердые растворы со структурой типа NaCl, а со стороны SnS - с ромбической структурой.

Исходные образцы отжигали при 920, 970 и 1020 К в течение 100-300 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [44].

Р и с. 6.15. Диаграмма состояния системы SnS-PbTe [44]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух- фазные образцы



Система SnS-PbCl₂

Диаграмма состояния системы SnS-PbCl₂ эвтектического типа [32]. Эвтектика содержит 17,4 % SnS и кристаллизуется при 713 К. Система исследована методом ДТА [32].

Система SnS-TiS₂

В системе SnS-TiS₂ образуются соединения SnTiS₃ (A), SnTi₂S₅ (B) [45] и Sn_{1,2}Ti_{0,8}S₃ (C) [46], кристаллизующиеся в ромбической струк-

туре с параметрами элементарной ячейки: А - $a = 23,1 \text{ \AA}$, $b = 5,79 \text{ \AA}$, $c = 23,2 \text{ \AA}$; В - $a = 22,797 \text{ \AA}$, $b = 5,810 \text{ \AA}$, $c = 35,13 \text{ \AA}$; С - $a = 8,899 \text{ \AA}$, $b = 3,605 \text{ \AA}$, $c = 13,506 \text{ \AA}$.

Соединения А, В и С получали нагреванием соответствующих смесей элементарных компонентов при 1170 К в течение 15 дней с последующим отжигом при 570 К (А, В) [45] или при 1020-1070 К (С) [46].

Система SnS-P

В тройной системе Sn-P-S существует, по крайней мере, три соединения двухвалентного олова [47], одно из которых - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - синтезировано [48-53]. Соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки и плотностью, приведенными в табл. 6.2.

Т а б л и ц а 6.2

Параметры элементарной ячейки и плотность $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

a, А	b, А	c, А	$\beta, ^\circ$	Плотность $d, \text{г/см}^3$		Литература
				рентген.	пикном.	
6,33	7,60	11,42	124,8	-	-	[48]
6,315	7,488	9,378	91,15	3,57	3,54	[50]
5,99	6,80	10,36	107,1	4,05	4,00	[51]
6,43	7,47	11,03	122,2	3,64	3,32	[51, 53]
6,529	7,485	11,313	124,11	3,57	3,56	[52]

Согласно [51] $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ существует в виде трех полиморфных модификаций: ромбоэдрической с параметрами элементарной ячейки в гексагональной установке $a = 5,98 \text{ \AA}$, $c = 19,32 \text{ \AA}$, рентгенографической плотностью $4,09 \text{ г/см}^3$ и пикнометрической - $4,01 \text{ г/см}^3$ и двух моноклинных (табл. 6.2). Ширина запрещенной зоны $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ составляет 2,3 эВ [49]. При 943 К $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ разлагается на сульфиды олова и фосфора [53].

Соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ химически устойчиво, растворимо только в концентрированной HNO_3 , царской водке, концентрированных или расплавленных щелочах [51]. Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ получали методом ХТР [49, 51-53]. Система исследована методом РФА и ядерного гамма-резонанса [47, 48, 50, 52].

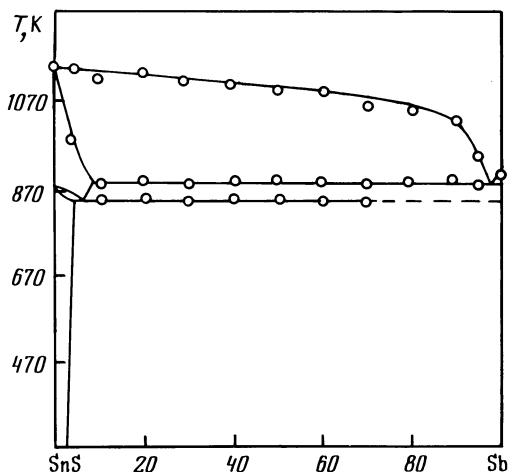
Система SnS-As₂S₃

В системе SnS-As₂S₃ образуется соединение SnAs_2S_4 , кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,374 \text{ \AA}$ и $c = 3,199 \text{ \AA}$ [54]. Соединение SnAs_2S_4 синтезировали путем нагревания смеси элементарных веществ в стехиометрическом соотношении при 1070 К в течение 18 ч.

Система SnS-Sb

Диаграмма состояния системы SnS-Sb (рис. 6.16) эвтектического типа [55]. Эвтектика содержит 4 % SnS и кристаллизуется при 888 К. При 848 К наблюдается полиморфное превращение твердых растворов на основе SnS. Область твердых растворов на основе SnS достигает 2 %.

Исходные образцы отжигали при 620 К в течение 200 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [55].



Р и с. 6.16. Диаграмма состояния системы SnS-Sb [55]

Система SnS-Sb₂S₃

Диаграмма состояния системы SnS-Sb₂S₃ представлена на рис. 6.17 [56]. Эвтектики между компонентами и тройными соединениями содержат 38 и 42 % SnS и кристаллизуются соответственно при 743 и 745 К. В системе образуются соединения Sn₂Sb₆S₁₁, плавящееся конгруэнтно при 750 К, и Sn₂Sb₂S₅, плавящееся инконгруэнтно при 759 К. Согласно [57] соединение Sn₂Sb₆S₁₁ в системе не обнаружено. При увеличении содержания Sb₂S₃ температура полиморфного превращения SnS понижается до 788 К. Растворимость Sb₂S₃ в SnS при 670 К достигает 7 %, а растворимость SnS в Sb₂S₃ незначительна [56].

Согласно [57, 59] в системе образуются твердые растворы общей формулы (Sn,Sb)₃S₄ с соотношением Sn-Sb от 5:2 до 3:2. Температура плавления указанных растворов составляет 887 К и кристаллизуются они в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 11,4481 \text{ \AA}$ и пикнометрической плотностью 4,78 г/см³.

В работах [57-64] проведено кристаллографическое исследование сплавов системы SnS-Sb₂S₃. Согласно этим данным в системе SnS-Sb₂S₃ образу-

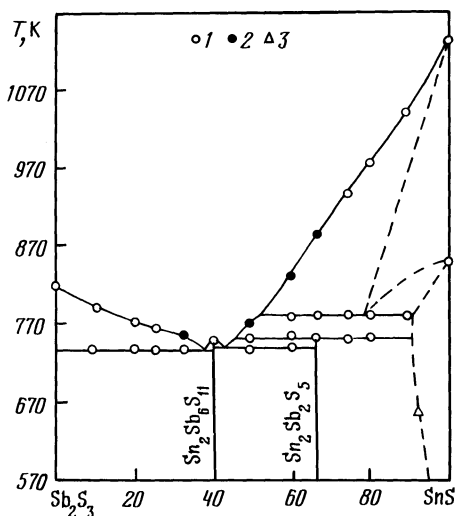
Т а б л и ц а 6.3

Свойства тройных соединений системы $\text{SnS-Sb}_2\text{S}_3$

Соединение	Структура	а, Å	b, Å	с, Å	α	Плотность, г/см ³		Тинконгр., пл	Литера- тура
						рентген.	пикном.		
SnSb_2S_4	Ромбич.	25,64I	3,8973	20,38I	-	4,80	-	-	/ 58 /
	Монокл.	20,70	3,90	22,46	96°10'	-	4,57	774	/ 57 /
	Монокл.	20,7II	3,9034	22,276	96°11,1'	-	-	-	/ 59 /
$\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	Ромбич.	19,59	3,938	11,426	-	-	-	-	/ 60 /
	Ромбич.	19,595	3,9409	11,420	-	-	-	-	/ 59 /
	Ромбич.	19,66	3,96	11,42	-	-	-	789	/ 57 /
$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$	Ромбич.	23,18	3,965	34,94	-	4,91	-	-	/ 61 /
	Ромбич.	23,13	3,96	35,01	-	-	4,85	801	/ 57 /
	Ромбич.	23,154	3,9587	34,882	-	-	-	-	/ 59 /
$\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$	Монокл.	24,3I	3,915	23,49	94,05°	4,82	-	-	/ 63 /
$\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$	Монокл.	44,995	3,9023	20,613	96,21°	4,80	-	-	/ 64 /

6.17. Диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [56]

1 - нагревание, 2 - охлаждение, 3 - РФА



ются также соединения SnSb_2S_4 [57-59], $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ [57,59,61], $\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ [62], $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ [63] и $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ [64] (табл. 6.3), которые не отражены на диаграмме состояния [56].

При 780 К в тройной системе $\text{Sn}-\text{Sb}-\text{S}$ существует 10 трехфазных областей, образованных фазами SnS_2 , Sn_2S_3 , Sb_2S_3 , $\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$, SnSb_2S_4 , твердыми растворами на основе SnS , жидкой серой, металлическим расплавом на основе Sn , твердым раствором на основе Sb и расплавом внутри концентрационного треугольника [62].

Соединение SnSb_2S_4 синтезировали из элементарных компонентов при 1070 К в течение 15 ч, а затем отжигали при 640 К в течение 400 ч [58]. При синтезе $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ из элементарных компонентов при 760 К в течение 120 ч установлено, что если взять элементы в расчете на получение соединения SnSb_2S_4 , остается небольшое количество Sb_2S_3 , что говорит в пользу образования именно соединения $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ [64]. Соединение $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ синтезировали взаимодействием SnS и Sb_2S_3 при 768 К [60], а $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ получали сплавлением SnS и Sb_2S_3 при 1120 К в течение 4 ч, а затем отжигали при 760 К в течение трех дней [61]. Соединение $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ получали методом ХТР [63].

Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 500 ч [56]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [56,62].

Система $\text{SnS}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Система $\text{SnS}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ является неквазибинарным сечением тройной взаимной системы $\text{Sn}, \text{Sb} \parallel \text{S}, \text{Se}$ [65]. Из расплава первично кристаллизуются твердые растворы $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, $\text{Sn}_2\text{Sb}_6(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ и $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Последние претерпевают полиморфное превращение в интервале 780-810 К и содержат

до 9 % Sb_2Se_3 . Твердые растворы $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ содержат незначительное количество SnS . Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро- твердости [65].

Система SnS-SbI_3

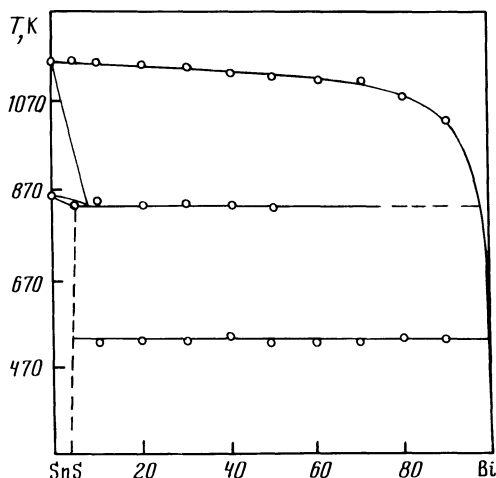
В системе SnS-SbI_3 образуется соединение $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ [66-68], кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,725 \text{ \AA}$, $b = 14,059 \text{ \AA}$, $c = 16,465 \text{ \AA}$, рентгенографической плотностью $5,44 \text{ г/см}^3$ [66], плавящееся конгруэнтно при 673 К [67] и имеющее ширину запрещенной зоны 1,65 эВ [67] (1,77 эВ [68]).

Соединение $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ получали путем взаимодействия исходных бинарных компонентов при 920 К в течение пяти дней [66], а его монокристаллы выращивали перекристаллизацией через газовую фазу [67], или методом ХТР [66,68].

Система SnS-Bi

Диаграмма состояния системы SnS-Bi (рис. 6.18) эвтектического типа [69]. Эвтектика вырождена со стороны Bi и кристаллизуется при 543 К. Растворимость Bi в SnS при комнатной температуре составляет 3 % [69, 70], а при 838 К - 5 % [69]. При добавлении Bi к SnS полиморфное превращение последнего проявляет эвтектоидный характер [70]. Замещение олова висмутом в кристаллической решетке SnS ведет к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Bi-S построена в работе [71]. В указанной системе имеется 6 эвтектических и два перитектических неинвариантных равновесия: E_1 - 393 К, E_2 - 823 К, E_3 - 933 К, E_4 - 392 К, E_5 - 544 К, E_6 - 544 К, P_1 - 933 К и P_2 - 973 К.



Р и с. 6.18. Диаграмма состояния системы SnS-Bi [69]

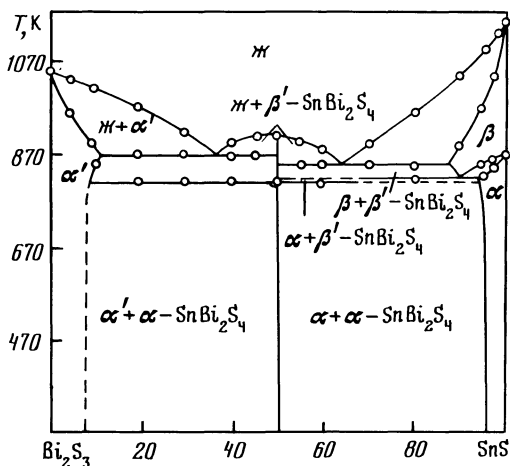
Исходные образцы отжигали при 470 К в течение 300 ч [69, / при 770 К в течение 500 ч [70]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением плотности и микротвердости [69,70].

Система $\text{SnS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$

Согласно [72] диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ перитектического типа с образованием твердых растворов с минимумом при 45 % SnS и 802 К. При 870 К твердый раствор на основе Bi_2S_3 перитектически распадается на твердый раствор на основе высокотемпературной модификации SnS и расплав. Увеличение содержания Bi_2S_3 приводит к понижению температуры полиморфного превращения твердых растворов на основе SnS от 860 до 830 К.

Более поздние исследования показали, что диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ имеет вид, представленный на рис. 6.19 [73]. В системе образуется соединение SnBi_2S_4 , которое плавится конгруэнтно при 918 К и кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 13,5 \text{ \AA}$ и $c = 4,0 \text{ \AA}$. Ширина запрещенной зоны SnBi_2S_4 составляет 0,54 эВ.

Р и с. 6.19. Диаграмма состояния системы $\text{SnS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ [73]



Эвтектики между компонентами и тройным соединением содержат 37 и 64 % SnS и кристаллизуются соответственно при 873 и 848 К. Растворимость Bi_2S_3 в SnS не превышает 5 % [70,73] (10 % при 770-870 К и уменьшается до 5 % при 670 К [72]), а растворимость SnS в Bi_2S_3 достигает 9 % [73] (20 % при 670 К [72]).

Монокристаллы SnBi_2S_4 выращивали методом ХТР (носитель - иод) [73]. Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 300 ч / 73 / (550 ч [72]) или при 770 К в течение 500 ч [70]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением плотности, микротвердости, электропроводности и термоЭДС [70, 72,73].

Система SnS-NbS₂

В системе SnS-NbS₂ обнаружены соединения SnNbS₃, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарных ячеек $a = 22,851 \text{ \AA}$, $b = 5,757 \text{ \AA}$, $c = 11,783 \text{ \AA}$ [45], и Sn_{1,18}NbS_{3,18}, кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами $a = 4,039 \text{ \AA}$, $b = 4,039 \text{ \AA}$, $c = 11,758 \text{ \AA}$, $\beta = 90,78^\circ$ [74]. В случае последнего соединения сверхструктурный параметр a может принимать значения $7 \cdot 5,673 = 39,711 \text{ \AA}$ или $12 \cdot 3,3212 = 39,854 \text{ \AA}$.

В тройной системе Sn-Nb-S синтезированы соединения внедрения Sn_{1/3}NbS₂ и SnNbS₂, кристаллизующиеся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,473 \text{ \AA}$, $c = 14,68 \text{ \AA}$ и $a = 3,324 \text{ \AA}$, $c = 17,37 \text{ \AA}$ [75].

Соединение SnNbS₃ получали нагреванием смеси элементарных компонентов при 1170 К в течение 15 дней с последующим отжигом при 570 К [45], а Sn_{1,18}NbS_{3,18} - методом ХТР (носитель - хлор) [74].

Система SnS-Ta

В тройной системе Sn-Ta-S образуются соединения внедрения Sn_{1/3}TaS₂ и SnTaS₂, кристаллизующиеся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,698 \text{ \AA}$, $c = 14,35 \text{ \AA}$ и $a = 3,307 \text{ \AA}$, $c = 17,442 \text{ \AA}$ / 75 /. Соединение состава Sn₂TaS₄ не обнаружено [54].

Система SnS-O₂

В тройной системе Sn-O-S образуется соединение SnO₅ имеющее пикнометрическую плотность $5,31 \text{ г/см}^3$ [34]. Указанное соединение устойчиво к действию воды, полисульфида аммония и неполярных растворителей, взаимодействует с кислотами, щелочами, аммиаком и Na₂S. Соединение SnO₅ получали взаимодействием SnO и S при 550 К [34].

Система SnS-Mo

В тройной системе Sn-Mo-S при 1070 К существуют твердые фазы SnS, SnS₂, Mo, MoS₂, Mo₂S₃, SnMo₅S₆ и две жидкости со стороны Sn и Sn₂S₃ [76]. Соединение SnMo₅S₆ кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 9,19 \text{ \AA}$, $c = 11,34 \text{ \AA}$. При 770 К фазы SnMo₅S₆ и Mo₂S₃ исчезают и сульфиды олова SnS, SnS₂ и Sn₂S₃ co-существуют с молибденом.

Согласно [77] в тройной системе Sn-Mo-S образуются соединения Sn_xMo₁₅S₁₉, кристаллизующиеся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки при $x = 2,05$; $2,20$ и $2,53$ соответственно $a = 9,328$; $9,336$; $9,331 \text{ \AA}$ и $c = 18,678$; $18,698$; $18,728 \text{ \AA}$. Отжиг при 1020 К превращает Sn_xMo₁₅S₁₉ в фазу Шевреля Sn_xMo₆S₈.

Соединения Sn_xMo₁₅S₁₉ получали отжигом смесей Mo₁₅S₁₉ и Sn при 670-820 К в течение нескольких дней [77]. Исходные образцы отжигали при 770 и 1070 К в течение 15-60 дней и исследовали методами РФА и МСА [76].

Система SnS-W

В тройной системе Sn-W-S при 1070 К существуют твердые фазы SnS, SnS₂, WS₂, W и две жидкости со стороны Sn и Sn₂S₃ [76]. При 770 К жидкие фазы исчезают, а WS₂ находится в равновесии со всеми сульфидами олова.

Исходные образцы отжигали при 770 и 1070 К в течение 15-60 дней и исследовали методами РФА и МСА [76].

Система SnS-Br₂

Взаимодействие SnS с Br₂ жидкость происходит с выделением большого количества тепла с образованием SnBr₄ и S₂Br₂ [78]. Спиртовый раствор Br₂ также вызывает бурную реакцию с SnS. Бромирование жидким Br₂ проводили при 273 и 293 К.

Система SnS-I₂

При нагревании смеси SnS и I₂ в соотношении 1:1 до 323 К в вакууме образуется SnI₄ и частично SnS₂ [78]. Образование SnS₂ происходит, по-видимому, через промежуточное соединение типа SnSJ₂, которое, распадаясь, дает SnI₄ и SnS₂. Сульфид олова с J₂ в спиртовом растворе не взаимодействует.

Система SnS-FeS

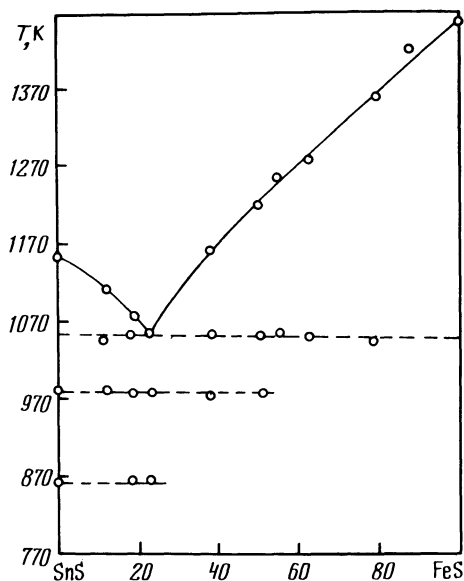
Диаграмма состояния системы SnS-FeS (рис. 6.20) эвтектического типа [3,79]. Эвтектика содержит 22,2 % (15 мас.%) FeS и кристаллизуется при 1058 К [79]. Термические эффекты при 868 К связаны с полиморфным превращением SnS, а природа термических эффектов при 983 К не установлена. Согласно [80] в системе образуется соединение SnFe₄S₅, плавающееся инконгруэнтно при 1068 К.

Поверхность ликвидуса системы SnS + FeS ~~=~~ Sn+FeS, являющейся частью тройной системы Sn-Fe-S, характеризуется тремя полями первичной кристаллизации SnS, FeS и Fe [79]. Относительное расположение этих полей показывает, что более устойчивой парой в указанной системе является пара FeS+Sn. На поверхности ликвидуса имеется большая область расслаивания, занимающая почти все поле первичной кристаллизации SnS и большую часть поля FeS.

Исходные образцы получали спеканием под слоем угля [80]. Система исследована методами ДТА и МСА [79,80].

Система SnS-Co

В тройной системе Sn-Co-S образуется соединение Co₃Sn₂S₂ [81,82], кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки a = 5,371 Å и c = 13,183 Å [81]. Соединения Co₂SnS₄ и CoSn₂S₄ не обнаружены [54]. Соединение Co₃Sn₂S₂ получали сплавлением элементарных компонентов, взаимодействием Co₃S₂ и Sn, а также Co и SnS [82].



Р и с. 6.20. Диаграмма состояния системы SnS-FeS [79]

Система SnS-Ni

В тройной системе Sn-Ni-S образуется соединение $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [81-83], кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,460 \text{ \AA}$ и $c = 13,188 \text{ \AA}$ [81] (в моноклинной структуре с параметрами $a = 9,331 \text{ \AA}$, $b = 5,403 \text{ \AA}$, $c = 5,458 \text{ \AA}$, $\beta = 124,55^\circ$ [83]). Соединения состава Ni_2SnS_4 и NiSn_2S_4 не обнаружены [54].

Соединение $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ получали сплавлением элементарных компонентов, взаимодействием Ni и SnS [82], а также Ni_2S_3 и Sn [82,83].

Системы SnS-Rh(Pd)

Путем сплавления элементарных компонентов, взаимодействия Rh(Pd) и Sn, а также $\text{Rh}_3\text{S}_2(\text{Pd}_3\text{S}_2)$ и Sn в системах синтезированы соединения $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2(\text{Pd}_3\text{Sn}_2\text{S}_2)$, кристаллизующиеся в структурном типе шандита $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ [82].

Литература

1. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. // Bull. Soc. chim. France. 1974. N 12, Pt. 1. P. 2670-2676.
2. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 19-21.
3. Справочник металлурга по цветным металлам / Под ред. Н.Н.Мурача. М.: Металлургиздат, 1947. Т. 2. 784 с.
4. Hervieu M., Perez G., Hagenmuller P. // Bull.Soc.chim.France. 1967. N 6. P.2189-2194.
5. Del Bucchia S.E., Jumas J.C., Maurin M. // Acta crystallogr. 1980. Vol. B36, N 12. P. 2935-2940.

6. Чернышев А.И., Бабанский М.Д. // Реакционная способность веществ. Томск: Томск. ун-т. 1977. С. 34-37.
7. Алиева Ш.Б., Мовсум-заде А.А., Аллазов М.Р. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 7. С. 1788-1789.
8. Заргарова М.И., Алиева Ш.Б., Аллазов М.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 5. С. 1279-1284.
9. Галиулин Э.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26, № 7. С. 1881-1883.
10. Kobayashi I., Susa K., Taniguchi S. // J. Phys. Chem. Solids. 1979. Vol. 40, N 10. P. 781-785.
11. Мотря С.Ф., Серад Е.Е., Ворошилов Ю.В., Яцкович И.И. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 8. С. 2103-2105.
12. Thévet F., Dagron C., Flahaut J. // C.r. Acad. sci. 1981. Ser. 2. Vol. 293, N 4. P. 275-277.
13. Mazurier A., Thévet F., Jaulmes S. // Acta crystallogr. 1983. Vol. C39, N 7. P. 814-816.
14. Adenis C., Olivier-Fourcade J. // Calorim. anal. therm. Vol. 16. Journées JCAT. Montpellier. Mai 20-22, 1985. P. 317-321.
15. Adenis C., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Philippot E. // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 65, N 2. P. 251-259.
16. Likforman A., Jaulmes S., Guittard M. // Acta crystallogr. 1988. Vol. C44, N 3. P. 1339-1342.
17. Likforman A., Guittard M., Jaulmes S., Laruelle P. // C.r. Acad. sci. 1988. Sér. 2. Vol. 307, N 1. P. 23-25.
18. Likforman A., Jaulmes S., Guittard M. // Acta crystallogr. 1988. Vol. C44, N 3. P. 424-427.
19. Likforman A., Guittard M., Jaulmes S. // Acta crystallogr. 1984. Vol. C40, N 6. P. 917-919.
20. Adenis C., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Philippot E. // Eur. J. Solid state and Inorg. Chem. 1988. Vol. 25, N 4. P. 413-423.
21. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 3. С. 530-531.
22. Бабанлы М.Б., Готук Али Аларик, Кулиев А.А. // 8-я Всесоюз. конф. по колориметрии и химической термодинамике. Тез. докл. Иваново, 1979. С. 342.
23. Del Bucclia S., Jumas J.C., Philippot E., Maurin M. // Z. anorg. und allg. Chem. 1982. Bd. 487, N 4. S. 199-206.
24. Сенова Р.Н., // Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. № 3186/79 Деп.
25. Feltz A., Ludwig W., Seiss R. // Krist. und Techn. 1978. Bd. 13, N 4. S. 405-408.
26. Fenner J., Mootz D. // Naturwissenschaften. 1974. Bd. 61, N 3. S. 127.
27. Alpen U.V., Gmelin E., Rabenau A. // J. Phys. (France). 1975. Vol. 36, N 9. Suppl. P. 82.
28. Караханова М.И., Тамм М.Е., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 5. С. 942-944.
29. Albers W., Haas C., Ober H. // J. Phys. Chem. Solids. 1962. Vol. 23, N 3. P. 215-220.
30. Насиров Я.Н., Фейзиев Я.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 2. С. 380-382.
31. Васильев Л.Н., Крыльников Ю.В., Мелех Б.Т. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 1. С. 119-120.
32. Морозов И.С., Ли Чи-фа // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 9, № 7. С. 1688-1692.
33. Blachnik R., Kasper F.-W. // Z. Naturforsch. 1974. Bd. B29, N 3/4. S. 159-162.

34. Бацанов С.С., Шестакова Н.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, № 1. С. 110-116.
35. Thévet F., Nguyen Huy Dung, Dagren C. // C.r. Acad. sci. 1973. Vol. C276, N 26. P. 1787-1790.
36. Thévet F., Nguyen Huy Dung, Dagron C. // C.r. Acad. sci. 1972. Vol. C275, N 21. P. 1279-1281.
37. Valle G., Donaldson J.D., Grimes S.M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1984. Vol.83, N 1. P. 41-45.
38. Новоселова А.В., Тодрия М.К., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 3. С. 500-501.
39. Fenner J. // Z. Naturforsch. 1978. Bd. B33, N 5. S. 479-481.
40. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Савельев В.П., Давлетшин Р.Ю. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 2. С. 206-209.
41. Бигвава А.Д., Кунчулия Э.Д., Моисеенко С.С., Анисимов Б.Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 2. С. 359-360.
42. Krebs H., Langner D. // Z. anorg. und allg Chem. 1964. Bd. 334, N 1/2. S. 37-49.
43. Кузнецов В.Г., Ли Чи-фа // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9, № 5. С. 1201-1206.
44. Матяс Э.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 1. С. 144-145.
45. Guemas L., Rabu P., Meerschaut A., Rouxel J. // Mater. Res. Bull. 1988. Vol 23, N 7. P. 1061-1069.
46. Gressier P., Meerschaut A., Rouxel J. // Mater. Res. Bull. 1987. Vol. 22, N 11. P. 1573-1580.
47. Серегин П.П., Васильев Л.Н., Пронкин А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 2. С. 376-377.
48. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Ворошилов Ю.В. и др. // ФТТ. 1979. Т. 1979. Т. 21, № 1. С. 211-215.
49. Гурзан М.И., Бутурлакин А.П., Герасименко В.С. и др. // ФТТ. 1977. № 10. С. 3068-3070.
50. Dittmar G., Schäfer H. // Z. Naturforsch. 1974. Bd.829. N 5/6. S. 312-317.
51. Klingen W., Ott R., Hahn H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1973. Bd. 396, N 3. S. 271-278.
52. Carpentier C.D., Nitsche R. // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9, N 4. P. 401-410.
53. Nitsche R., Wild P. // Mater. Res. Bull. 1970. Vol. 5, N 6. P.419-424.
54. Bok L.D.C., Boeyens J.C.A. // J.South African chem. Inst. 1957. Vol. 10, N 2. P. 49-53.
55. Курбанова Р.Д., Мовсум-заде А.А., Аллазов М.Р. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 11. С. 1796-1798.
56. Новоселова А.В., Господинов Г.Г., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 1. С. 173-174.
57. Wang N., Eppelsheimer D. // Chem. Erde. 1976. Vol. 35, N 2. P. 179-184.
58. Smith P.P.K., Parise J.B. // Acta crystallogr. 1985. Vol. B41. P. 84-87.
59. Eppelsheimer D. // Ztechr. Kristallogr. 1981. Bd. 156, N 1/2. S. 36-37.
60. Smith P.P.K., Hyde B.G. // Acta crystallogr. 1983. Vol. C39, N 11. P.1498-1502.
61. Smith P.P.K. // Acta crystallogr. 1984. Vol. C40, N 4. P.581-584.
62. Eppelsheimer D. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1974. N 11. S. 526-529.
63. Jumas C., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. // Acta crystallogr. 1980. Vol. B36, N 12. P. 2904-2945.
64. Parise J.B., Smith P.P.K. // Acta crystallogr. 1984. Vol. V40, N 11. P.1172-1176.

65. Господинов Г.Г., Один И.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1972. Т. 8, № 1. С. 175-176.
66. Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Maurin M., Philippot E. // Z. anorg. und allg. Chem. 1980. Bd. 468. N 9. S. 91-98.
67. Долгих В.А. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1985. Т. 21, № 7. С. 1215-1218.
68. Ibañez A., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J. et al. // Mater. Res. Bull. 1984. Vol. 19, N 8. P. 1005-1013.
69. Мовсум-заде А.А., Курбанова Р.Д., Бахтияров И.Б. // Азерб. хим. журнал. 1983. № 4. С. 134-136.
70. Рустамов П.Г., Мовсум-заде А.А., Курбанова Р.Д., Абилов Ч.И. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1985. Т. 21, № 1. С. 142-143.
71. Курбанова Р.Д., Садыкова С.А., Мовсум-заде А.А., Рустамов П.Г. // Журн. неорганич. химии 1986. Т. 31, № 6. С. 1512-1515.
72. Господинов Г.Г., Один И.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1971. Т. 7, № 3. С. 504-505.
73. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсум-заде А.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1985. Т. 21, № 11. С. 1865-1868.
74. Wiegers G.A., Meetsma A., Haange R.J., de Boer J.L. // Mater. Res. Bull. 1988. Vol 23, N 11. P. 1551-1559.
75. Eppinga R., Wiegers G.A. // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12, N 11. P. 1057-1062.
76. Gardinier C.F., Chang Luke L.Y. // J. Less-Common Metals. 1978. Vol. 61, N 2. P. 221-229.
77. Tarascon J.M., Hull G.W. // Mater. Res. Bull. 1986. Vol. 21, N 7. P. 859-869.
78. Бацанов С.С., Шестакова Н.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1968. Вып. 6, № 14. С. 47-51.
79. Соколова М.А. // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1949. Т. 18. С. 186-200.
80. Пушкарева Л.Н. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1966. № 1. С. 100-105.
81. Zabel M., Wandinger S., Range K.-J. // Z. Naturforsch. 1979. Bd. B34, N 2. P. 238-241.
82. Zabel M., Wandinger S., Range K.-J. // Z. Kristallogr. 1979. Bd. 149, N 1/2. S. 157.
83. Michelet A., Collin G. // J. Less-Common Metals. 1976. Vol. 45, N 2. P. 185-191.

Г л а в а 7

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ SnSe

Система SnSe-Cu₂SnSe₃

Диаграмма состояния системы SnSe-Cu₂SnSe₃ эвтектического типа [1]. Эвтектика кристаллизуется при 898 К. Термические эффекты при 803 К обусловлены полиморфным превращением SnSe. Взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 1 % [1, 2].

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микро-твердости [1].

Система $\text{SnSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$

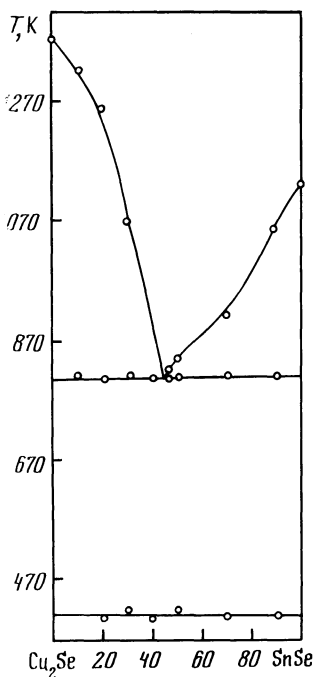
Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$ (рис. 7.1) эвтектического типа [1,2]. Эвтектика содержит 46 % (53 % [2]) SnSe и кристаллизуется при 813 К [1,2]. Термические эффекты при 413 К соответствуют полиморфному превращению Cu_2Se . Взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 1 % [1].

Согласно [3] диаграмма состояния указанной системы эвтектического типа с образованием соединения $\text{Cu}_3\text{Sn}_3\text{Se}_5$, плавящегося конгруэнтно при 873 К. Эвтектики содержат 45 и 75 % SnSe и кристаллизуются соответственно при 823 и 798 К. Растворимость Cu_2Se в SnSe при эвтектической температуре достигает 15 %, а SnSe в Cu_2Se - 8 % [3,4].

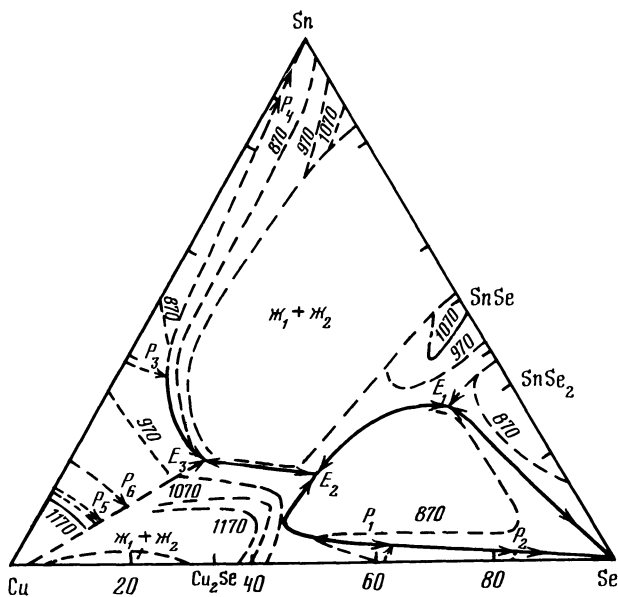
По данным [5] в тройной системе $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{Se}$ образуется соединение $\text{Cu}_6\text{Sn}_2\text{Se}_6$, разлагающееся при 819 К и имеющее плотность 6,23 г/см³.

Поверхность ликвидуса тройной системы $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{Se}$ представлена на рис. 7.2, а невариантные равновесия в системе приведены в табл. 7.1 [6,7].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро- твердости, плотности, термоэдс и электропроводности [1-7].



Р и с. 7.1. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$ [1]



Р и с. 7.2. Поверхность ликвидуса тройной системы $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{Se}$ [5]

Т а б л и ц а 7.1

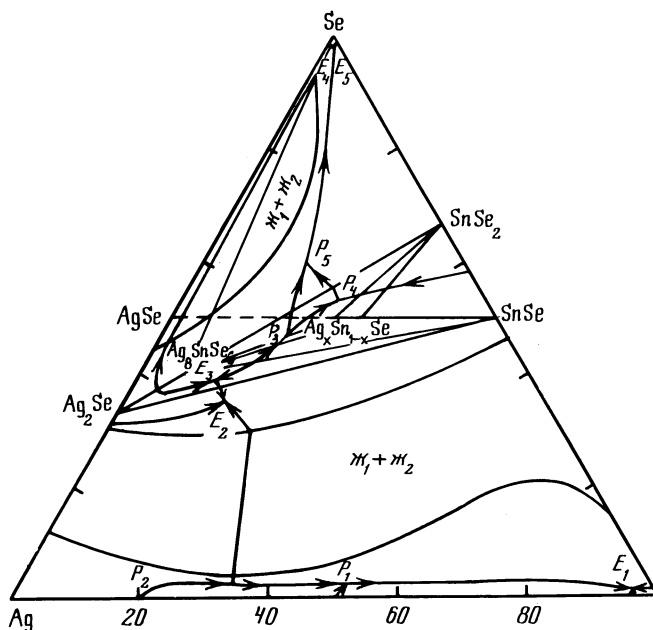
Нонвариантные равновесия в тройной системе Sn-Cu-Se [6,7]

Обозначение	Реакция	Обозначение	Реакция
E ₁	ж \rightleftharpoons A + SnSe + SnSe ₂	P ₃	ж + γ \rightleftharpoons Cu ₃ Sn + SnSe
E ₂	ж \rightleftharpoons A + SnSe + Cu ₂ Se	P ₄	ж + Cu ₃ Sn \rightleftharpoons Cu ₆ Sn ₅ + SnSe
E ₃	ж \rightleftharpoons SnSe + Cu ₂ Se + γ	P ₅	ж + α -(Cu) \rightleftharpoons β + Cu ₂ Se
P ₁	ж + Cu ₂ Se \rightleftharpoons A + CuSe	P ₆	ж + β \rightleftharpoons γ + Cu ₂ Se
P ₂	ж + CuSe \rightleftharpoons A + Cu ₃ Se ₂		

П р и м е ч а н и е. в и γ - фазы в системе Cu-Sn; A - Cu₂SnSe₃Система SnSe-Ag

Диаграмма состояния системы SnSe-Ag эвтектического типа [8]. Эвтектика кристаллизуется при 933 К. В системе существует расслаивание, которое приводит к появлению двух серий термических эффектов при 493 и 723К, являющихся температурами тройных эвтектик в подсистемах SnSe-Ag-Sn и SnSe-Ag-Ag₂Se. При 398 К проявляются термические эффекты фазового превращения в Ag₂Se.

На проекции поверхности ликвидуса тройной системы Sn-Ag-Se (рис. 7.3) можно выделить 4 области: I - область у вершины Se где тройные эвтекти-



Р и с. 7.3. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Sn-Ag-Se [7]

ки E_4 (490 К) и E_5 (493 К) вырождены; 2 - область вблизи твердых растворов $Ag_xSn_{1-x}Se$, где протекают тройные перитектические взаимодействия P_3 (783 К), P_4 (858 К) и P_5 (758 К); 3 - область вблизи соединения Ag_8SnSe_6 с тройными эвтектиками E_2 (823 К) и E_3 (815 К) и 4 - область вблизи стороны $Ag-Sn$, где протекают тройные перитектические взаимодействия P_2 (918 К), P_1 (753 К) и эвтектическое E_1 (493 К).

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА [8].

Система $SnSe-Ag_8SnSe_6$

Диаграмма состояния системы $SnSe-Ag_8SnSe_6$ (рис. 7.4) эвтектического типа [8]. Эвтектика кристаллизуется при 873 К, а при 256 К протекает фазовое превращение в Ag_8SnSe_6 . Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [8].

Система $SnSe-"AgSe"$

Система $SnSe-"AgSe"$ является неквазибинарным сечением тройной системы $Sn-Ag-Se$ [8]. В системе образуются твердые растворы $Ag_xSn_{1-x}Se$, которые разлагаются перитектически при 863 К [8] (903 К [9]). Температурные эффекты при 490 и 493 К (со стороны "AgSe") отвечают кристаллизации тройных эвтектик.

Исходные образцы отжигали при 740 К в течение двух недель [9]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [8,9].

Система $SnSe-Ag_2Se$

Диаграмма состояния системы $SnSe-Ag_2Se$ (рис. 7.5) эвтектического типа [4,8,9]. Эвтектика содержит 50 % Ag_2Se [4] и кристаллизуется при 824 К [8] (818 К [9], 883 К [4]). При 398 К наблюдается полиморфное превращение в Ag_2Se [8]. Растворимость Ag_2Se в $SnSe$ достигает 10 %, а $SnSe$ в Ag_2Se - 7-8 % [4].

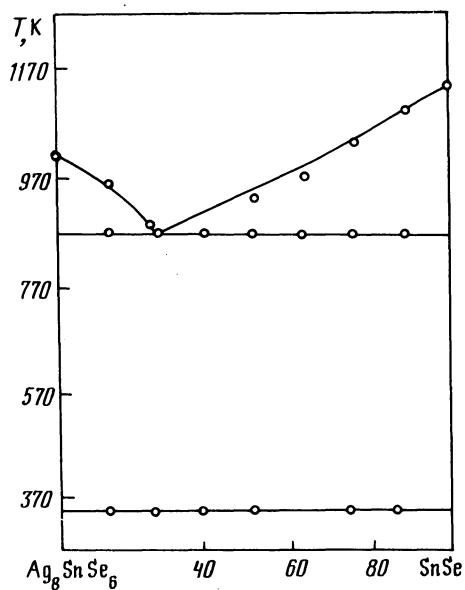
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [4,8].

Система $SnSe-Au$

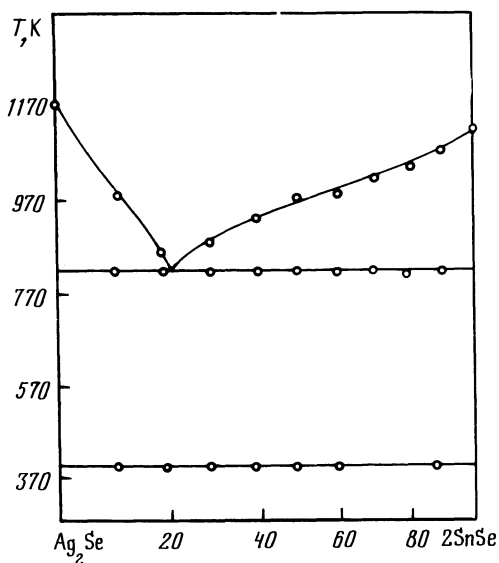
Диаграмма состояния системы $SnSe-Au$ (рис. 7.6) эвтектического типа [10]. Большая часть областей первичного выделения $SnSe$ и Au , в том числе и состав эвтектики, находятся под областью расслаивания. Эвтектика кристаллизуется при 1003 К.

Поверхность ликвидуса тройной системы $Sn-Au-Se$ (рис. 7.7) характеризуется наличием двух областей расслаивания, одна из которых примыкает к бинарной системе $Au-Se$, а другая проходит через тройную систему от системы $Au-Se$ к системе $Sn-Se$ [10]. Наличие областей несмешиваемости приводит к плохой гомогенизации исходных образцов и к проявлению на диаграммах состояния квазибинарных сечений "избыточных" термических эффектов. Нонвариантные равновесия в системе $Sn-Au-Se$ приведены в табл. 7.2.

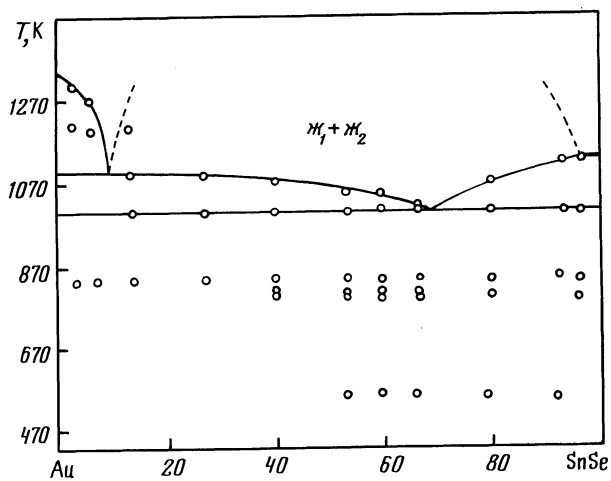
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [10].



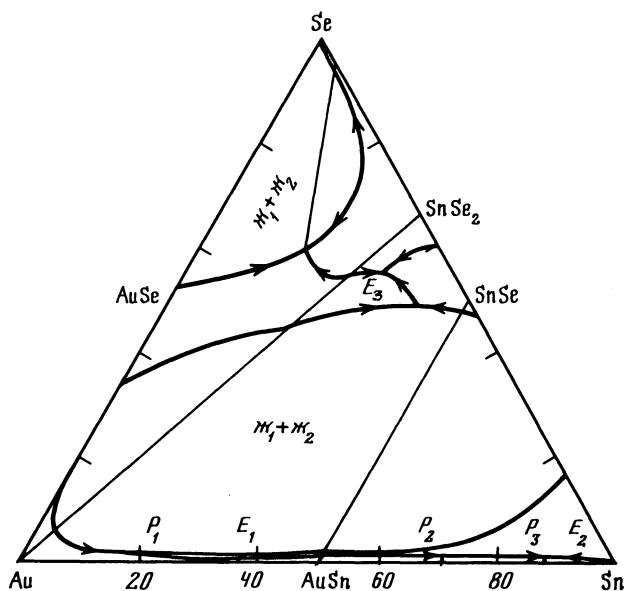
Р и с. 7.4. Диаграмма состояния системы $7\text{SnSe}-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ [7]



Р и с. 7.5. Диаграмма состояния системы $2\text{SnSe}-\text{Ag}_2\text{Se}$ [7]



Р и с. 7.6. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Au}$ [10]



Р и с. 7.7. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Au-Se [10]

Т а б л и ц а 7.2

Нонвариантные равновесия в тройной системе Sn-Au-Se [10]

Обозначение	T, K	Реакция
E ₁	549	$\text{ж} \rightleftharpoons \xi + \text{SnSe} + \text{AuSn}$
E ₂	490	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{AuSn}_4 + \text{Sn} + \text{SnSe}$
E ₃	837	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Au} + \text{SnSe}_2 + \text{SnSe}$
Вырождена (Se)	487	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Au} + \text{SnSe}_2 + \text{Se}$
P ₁	803	$\text{ж} + \text{Au} \rightleftharpoons \xi + \text{SnSe}$
P ₂	582	$\text{ж} + \text{AuSn} \rightleftharpoons \text{AuSn}_2 + \text{SnSe}$
P ₃	525	$\text{ж} + \text{AuSn}_2 \rightleftharpoons \text{AuSn}_4 + \text{SnSe}$

П р и м е ч а н и е. ξ - фаза в системе Au-Sn

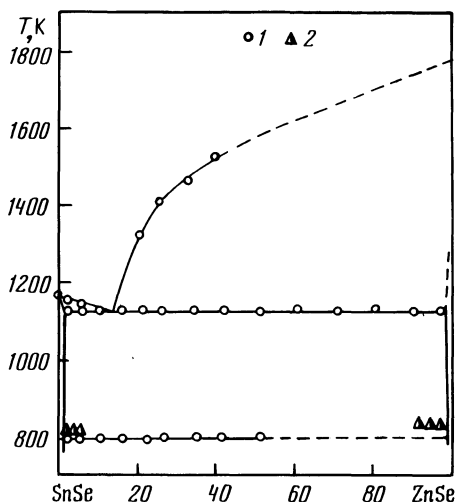
Система SnSe-AuSn

Диаграмма состояния системы SnSe-AuSn эвтектического типа [10,11]. Эвтектика содержит 1,6 % SnSe и кристаллизуется при 690 К. При 1131 К в системе наблюдается расслаивание, а монотектическая точка находится при 95 % SnSe. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [10,11].

Система SnSe-ZnSe

Диаграмма состояния системы SnSe-ZnSe (рис. 7.8) эвтектического типа [12]. Эвтектика содержит 14 % ZnSe и кристаллизуется при 1123 К. При 790 К наблюдается полиморфное превращение твердых растворов на основе SnSe. Взаимная растворимость исходных компонентов друг в друге не превышает 0,5 %.

Исходные образцы отжигали при 820 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [12].



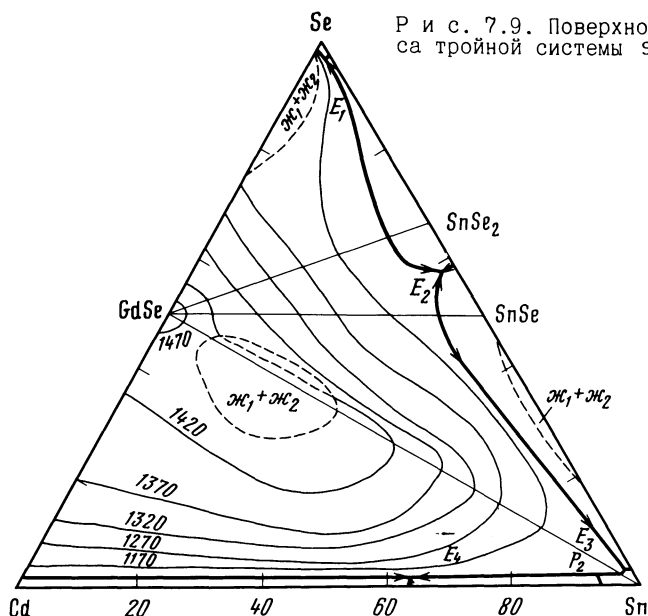
Р и с. 7.8. Диаграмма состояния системы SnSe-ZnSe [12]

1 - ДТА, 2 - двухфазные образцы

Система SnSe-Cd

При 820 К в SnSe растворяется 0,5 % Cd [13]. На поверхности ликвуса тройной системы Sn-Cd-Se имеется 7 полей первичной кристаллизации (рис. 7.9), причем наибольшую часть концентрационного треугольника занимает поле CdSe [13]. В системе имеются три области расслаивания в жидком состоянии. Одна из них захватывает поле первичной кристаллизации CdSe, начинаясь со стороны Cd-Se, другая - поле первичного выделения SnSe, а третья расположена внутри концентрационного треугольника в области первичной кристаллизации CdSe. Нонвариантные равновесия в системе Sn-Cd-Se приведены в табл. 7.3.

Исходные образцы отжигали при 820 К в течение 250 ч. Сплавы, богатые оловом, гомогенизировали также при 450 и 480 К. Система исследована методами ДТА и МСА [13].



Р и с. 7.9. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Cd-Se [13]

Т а б л и ц а 7.3

Нонвариантные равновесия в тройной системе Sn-Cd-Se [13]

Обозначение	T, K	Реакция
E ₁	485	Ж \rightleftharpoons CdSe + SnSe ₂ + Se
E ₂	878	Ж \rightleftharpoons CdSe + SnSe ₂ + SnSe
E ₃	503	Ж \rightleftharpoons CdSe + SnSe + Sn
E ₄	463	Ж \rightleftharpoons CdSe + Cd + β
P	493	Ж + Sn \rightleftharpoons CdSe + β

П р и м е ч а н и е. β - фаза в системе Cd-Sn

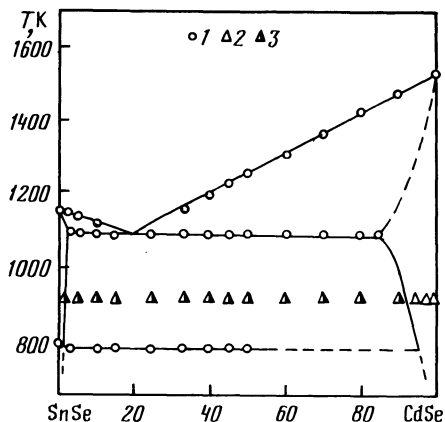
Система SnSe-CdSe

Диаграмма состояния системы SnSe-CdSe (рис. 7.10) эвтектического типа [14]. Эвтектика содержит 19 % CdSe и кристаллизуется при 1095 К. В твердом состоянии наблюдается полиморфное превращение твердых растворов на основе SnSe. Растворимость SnSe в CdSe при эвтектической температуре достигает 15 %, при 920 К - 7 %, при 820 К - 4,5 %, а растворимость CdSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 2 %, при 820 К - 1 % [13,14].

Исходные образцы отжигали при 920 К (820 К [13]) в течение 250 ч [14]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [13,14].

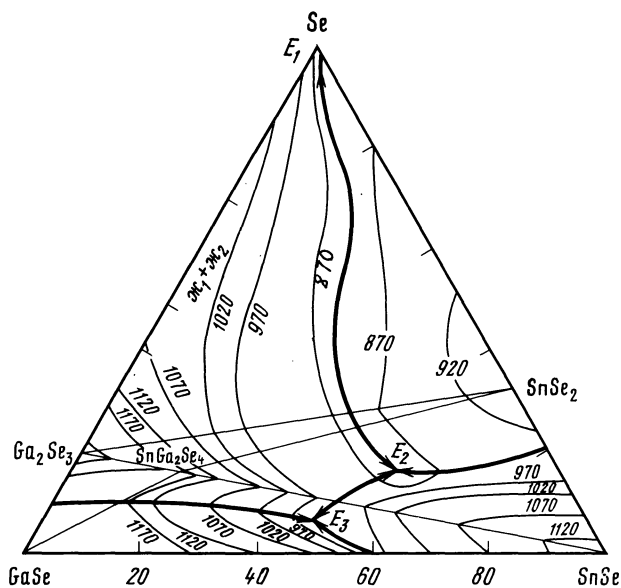
Р и с. 7.10. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{CdSe}$ [14]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух-фазные образцы



Система $\text{SnSe}-\text{Ga}$

Растворимость Ga в SnSe достигает 3 % [15]. На поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Sn}-\text{Ga}-\text{Se}$ (рис. 7.11) [16] тройная эвтектика E_1 (490 К) в подсистеме $\text{SnSe}_2-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ вырождена со стороны Se , а в подсистеме $\text{SnSe}-\text{SnSe}_2-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ эвтектика кристаллизуется при 843 К и имеет состав $\text{Ga}_{13}\text{Sn}_{28}\text{Se}_{58}$. В подсистеме $\text{SnSe}-\text{GaSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ тройная эвтектика кристаллизуется при 943 К. Тройная перитектика, обусловленная образованием соединения SnGa_4Se_7 , в системе не обнаружена. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [16].



Р и с. 7.11. Часть поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Sn}-\text{Ga}-\text{Se}$ [16]

Система SnSe-GaSe

Диаграмма состояния системы SnSe-GaSe эвтектического типа [17]. Растворимость SnSe в GaSe достигает 20 %, а GaSe в SnSe - 50 %. Изменение параметров элементарной ячейки в обеих областях твердых растворов незначительно.

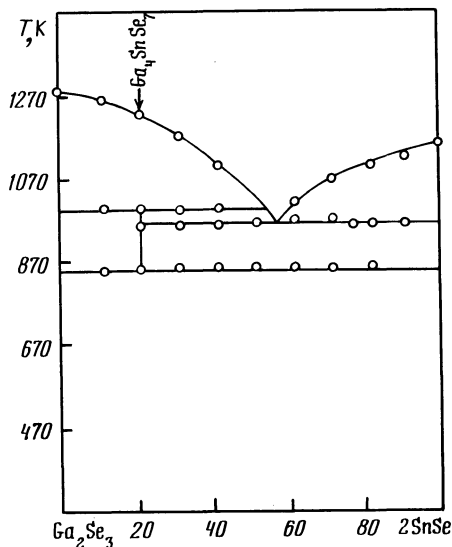
Согласно [16] в системе SnSe-GaSe обнаружены термические эффекты при 943 и 969 К, первый из которых обусловлен наличием тройной эвтектики в системе SnSe-GaSe-SnGa₄Se₇, а второй отвечает кристаллизации двойной эвтектики при 65 % SnSe.

Исходные образцы отжигали при 720-770 К в течение 300 ч [17]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [16,17].

Система SnSe-Ga₂Se₃

Диаграмма состояния системы 2SnSe-Ga₂Se₃ представлена на рис. 7.12 [16,18]. Эвтектика содержит 55 % (2SnSe) и кристаллизуется при 953 К. В системе существует соединение SnGa₄Se₇, образующееся по перитектической реакции при 988 К и претпевающее распад эвтектоидного типа при 838 К. Указанное соединение кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,69 \text{ \AA}$, $b = 12,37 \text{ \AA}$, $c = 7,60 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 7,10 и 7,09 г/см³.

Согласно [19] диаграмма состояния указанной системы эвтектического типа. Эвтектика содержит 66 % SnSe и кристаллизуется при 963 К. Взаимная растворимость исходных компонентов при эвтектической температуре достигает 12-13 %. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности [16,18,19].



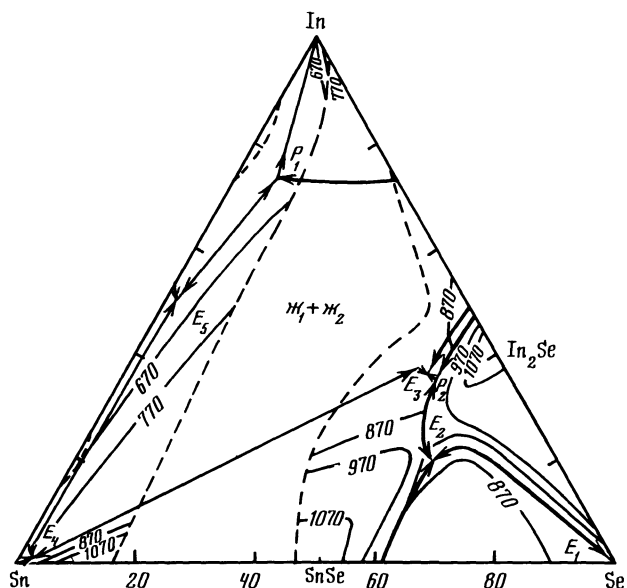
Р и с. 7.12. Диаграмма состояния системы 2SnSe-Ga₂Se₃ [16,18]

Система SnSe-In

Система SnSe-In является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-In-Se [20]. В интервале 35-88 % In в системе наблюдается расслаивание. При 398 К протекает перитектическая реакция с образованием InSe, а изотермические линии при 273 и 353 К отвечают температурам плавления тройных эвтектик.

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-In-Se (рис. 7.13) состоит из 9 полей первичной кристаллизации фаз In, Sn, Se, In_2Se_3 , InSe, In_2Se , SnSe, SnSe_2 , In_5Se_6 и области расслаивания [20]. В системе имеется пять тройных эвтектических и два тройных перитектических взаимодействия.

Изометрические сечения тройной системы Sn-In-Se при 773 и 298 К приведены в работе [21]. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости [20,21].



Р и с. 7.13. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-In-Se [20]

Система SnSe-InSe

Диаграмма состояния системы SnSe-InSe эвтектического типа [17,22]. Эвтектика содержит 40 % SnSe и кристаллизуется при 813 К. Растворимость SnSe в InSe достигает 25 % [17,22] (12 % [15]), а растворимость InSe в SnSe - 30 %. Параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе InSe изменяются согласно правилу Вегарда, а твердых растворов на основе SnSe - с отклонением от правила Вегарда [20, 22].

Исходные образцы отжигали при 720-770 К в течение 300 ч [17]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности, термоЭДС и электропроводности [17,22].

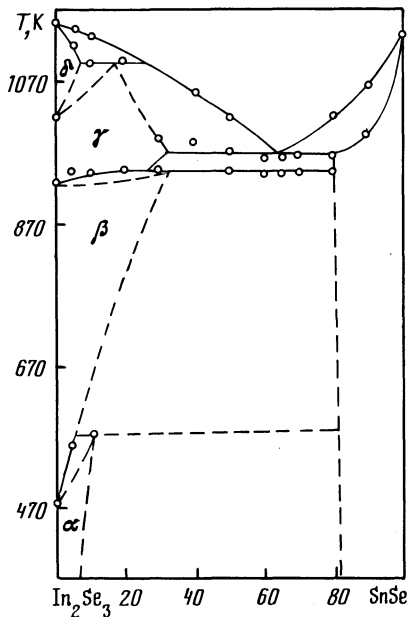
Система $\text{SnSe-In}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnSe-In}_2\text{Se}_3$ (рис. 7.14) эвтектического типа [23]. Эвтектика содержит 63 % SnSe и кристаллизуется при 968 К. Температура фазовых переходов In_2Se_3 при добавлении SnSe увеличивается. Все переходы осуществляются по перитектоидным реакциям при 573, 943 и 1093 К. Растворимость SnSe в In_2Se_3 достигает 5 %, а In_2Se_3 в SnSe - 17,5 %.

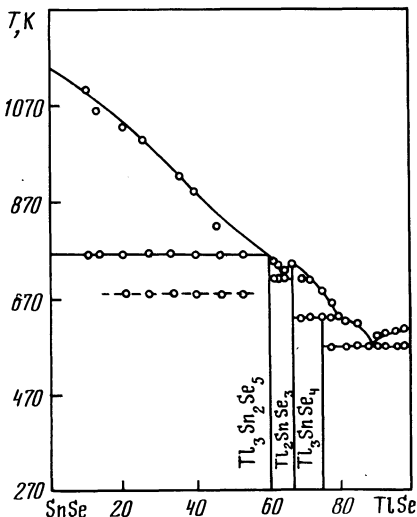
Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 125 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [23].

Система SnSe-TlSe

Диаграмма состояния системы SnSe-TlSe представлена на рис. 7.15 [24-26]. В системе образуются соединения $\text{Tl}_3\text{Sn}_2\text{Se}_5$ (А), Tl_2SnSe_3 (В) и Tl_3SnSe_4 (С) [25] (В и TlSnSe_2 (D) [24,26]). Соединения А, С [25] и D [24,26] плавятся инконгруэнтно соответственно при 763, 633 и 763 К [24] (720 К [26]), а соединение В плавится конгруэнтно [25] (инконгруэнтно при 653 К [24], а согласно [26] при 620 К). Соединение D претерпевает полиморфное превращение при 691 К [24]. Эвтектики содержат 64 и 90 % TlSe и кристаллизуются соответственно при 717 и 573 К [25] (в системе имеется одна эвтектика, содержит 83,5 % TlSe и кристаллизуется при 520 К [26], а согласно [24] при 580 К).



Р и с. 7.14. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe-In}_2\text{Se}_3$ [23]



Р и с. 7.15. Диаграмма состояния системы SnSe-TlSe [25]

По данным [26] соединение D кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 10,86 \text{ \AA}$, $b = 10,64 \text{ \AA}$, $c = 15,53 \text{ \AA}$, $\beta = 101,60^\circ$, а соединение В - в ромбической структуре с параметрами $a = 8,05 \text{ \AA}$, $b = 8,17 \text{ \AA}$ и $c = 21,24 \text{ \AA}$.

Согласно данным [5] в тройной системе Sn-I1-Se образуется также соединение $\text{I1}_6\text{Sn}_2\text{Se}_6$, плавящееся при 635 К и имеющее плотность 7,63 г/см³.

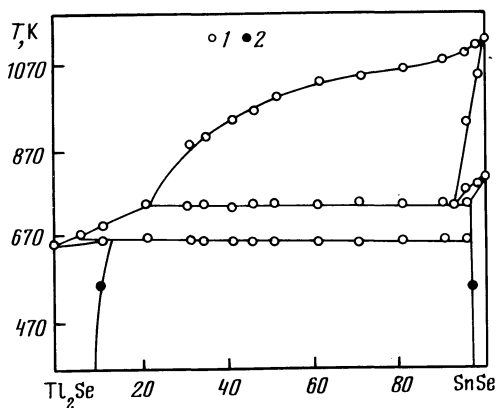
На поверхности ликвидуса системы $\text{SnSe}_2\text{-I1}_2\text{SnSe}_3\text{-I1Se-Se}$, являющейся частью тройной системы Sn-I1-Se, имеется область расслаивания, располагающаяся вдоль разреза $\text{I1}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$ [27]. Тройная эвтектическая (E_1 - 478 К) и перитектическая (P_1 - 490 К) точки вырождены со стороны Se, а тройная эвтектика E_2 кристаллизуется при 473 К и имеет состав $\text{I1}_{25}\text{Sn}_{0,66}\text{Se}_{74,33}$.

Растворимость I1Se в SnSe при эвтектической температуре составляет 5 % [26]. Температура фазового превращения твердых растворов на основе SnSe в области гомогенности уменьшается до 783 К [24]. Термические эффекты при 684 К обусловлены частичной диссоциацией при нагревании [25].

Исходные образцы отжигали при 670 К (50-100 % SnSe) и 470 К (50-100 % I1Se) в течение 200-250 ч [26] (при 420 и 570 К [27]; при температурах ниже температур солидуса в течение месяца [24]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств [5, 24-27].

Система SnSe-I1₂Se

Диаграмма состояния системы SnSe-I1₂Se (рис. 7.16) перитектического типа [28]. Перитектическое взаимодействие происходит при 673 К. Растворимость SnSe в I1₂Se при 670 и 570 К составляет соответственно 12 и



Р и с. 7.16. Диаграмма состояния системы SnSe-I1₂Se [28]

1 - ДТА, 2 - РФА

10 %, а растворимость I_{12}Se в SnSe при 750 и 570 К достигает соответственно 3 и 2 %. В области твердых растворов на основе SnSe наблюдается эвтектоидное превращение при 92 % SnSe и 753 К, обусловленное полиморфным превращением SnSe .

Исходные образцы отжигали при 620 К в течение 350 ч. Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости [28].

Система SnSe-LaSe

Диаграмма состояния системы SnSe-LaSe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 5,8 % LaSe и кристаллизуется при 923 К. Растворимость LaSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 3,2 %, а при комнатной - 1,6 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

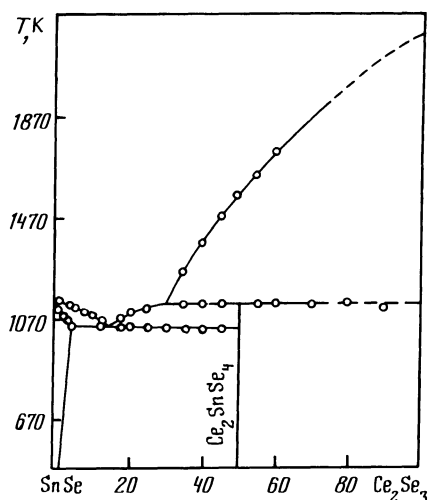
Система SnSe-CeSe

Диаграмма состояния системы SnSe-CeSe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 6,6 % CeSe и кристаллизуется при 943 К. Растворимость CeSe в SnSe при комнатной температуре составляет 2,0 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система $\text{SnSe-Ce}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnSe-Ce}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 7.17 [30]. Эвтектика между тройным соединением и SnSe кристаллизуется при 1023 К, а перитектическая точка находится при 70 % SnSe и 1103 К. Соеди-



Р и с. 7.17. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe-Ce}_2\text{Se}_3$ [30]

нение SnCe_2Se_4 кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 11,80 \text{ \AA}$, $b = 14,05 \text{ \AA}$, $c = 4,12 \text{ \AA}$.

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 200 ч, а некоторые дополнительно при 1070 К в течение 240 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [30].

Система SnSe-PrSe

Диаграмма состояния системы SnSe-PrSe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 6,0 % PrSe и кристаллизуется при 963 К. Растворимость PrSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 4,0 %, а при комнатной - 2,5 %.

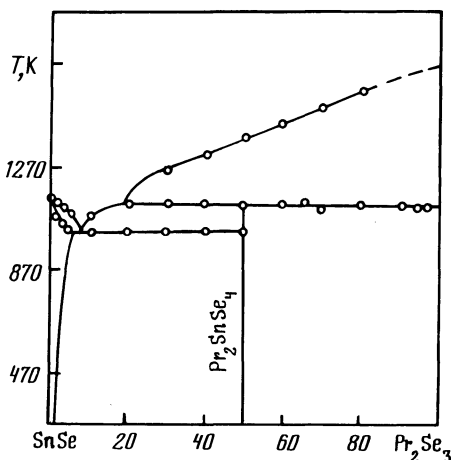
Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система SnSe-Pr₂Se₃

Диаграмма состояния системы SnSe-Pr₂Se₃ представлена на рис. 7.18 [31]. В системе образуется соединение SnPr_2Se_4 , плавящееся инконгруэнтно при 1133 К. Эвтектика между SnSe и SnPr_2Se_4 содержит 8 % Pr₂Se₃ и кристаллизуется при 1023 К.

Исходные образцы отжигали при 920-940 К в течение 200 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [31].

Р и с. 7.18. Диаграмма состояния системы SnSe-Pr₂Se₃ [31]



Система SnSe-NdSe

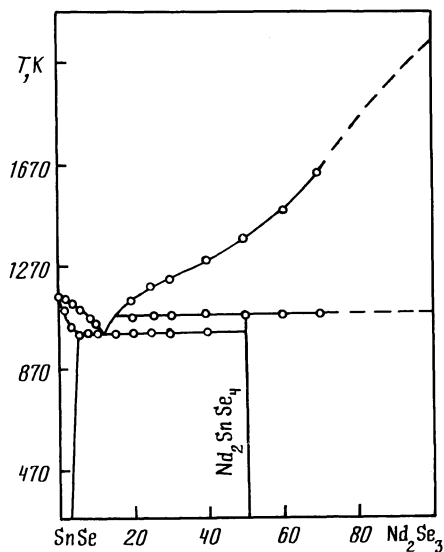
Диаграмма состояния системы SnSe-NdSe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 7,0 % NdSe и кристаллизуется при 953 К. Растворимость NdSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 5 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система $\text{SnSe}-\text{Nd}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Nd}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 7.19 [31,32]. Эвтектика кристаллизуется при 1003 К. В системе образуется соединение SnNd_2Se_4 , плавящееся инконгруэнтно при 1073 К и кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 11,82 \text{ \AA}$, $b = 11,69 \text{ \AA}$, $c = 6,59 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 4,21 и 4,16 г/см³ [32]. Термодинамические свойства SnNd_2Se_4 составляют: при образовании из SnSe и Nd_2Se_3 $\Delta G_{298}^0 = -19,22 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{298}^0 = -9,15 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ и $\Delta H_{298}^0 = -21,96 \text{ кДж/моль}$, а при образовании из элементарных компонентов $\Delta H_{298}^0 = -31,76 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{298}^0 = -14,31 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$, $\Delta G_{298}^0 = -34,99 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^0 = 39,89 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$.

Растворимость Nd_2Se_3 в SnSe при комнатной температуре составляет 2 % [31]. Исходные образцы отжигали при 950 К (920-970 К [31]) в течение 140 ч [32]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [31,32].



Р и с. 7.19. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Nd}_2\text{Se}_3$ [31,32]

Система $\text{SnSe}-\text{SmSe}$

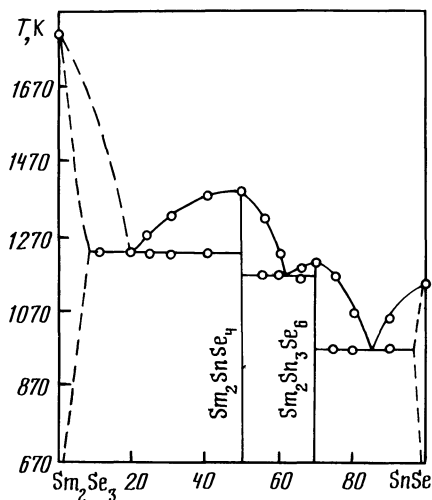
Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{SmSe}$ эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 9,0 % SmSe и кристаллизуется при 973 К. Растворимость SmSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 7 %, а при комнатной - 5,0 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система $\text{SnSe}-\text{Sm}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Sm}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 7.20 [33]. В системе образуются два соединения: Sm_2SnSe_4 , плавящееся конгруэнтно при 1398 К и имеющее плотность 7,99 г/см³, и $\text{Sm}_2\text{Sn}_3\text{Se}_6$ с температурой плавления 1228 К и плотностью 8,26 г/см³. Между тройными соединениями и компонентами существуют эвтектики с температурами плавления 1230 и 970 К.

Исходные образцы отжигали при 720 и 970 К в течение 300 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [33].



Р и с. 7.20. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Sm}_2\text{Se}_3$ [33]

Система $\text{SnSe}-\text{GdSe}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{GdSe}$ эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 7,5 % GdSe и кристаллизуется при 978 К. Растворимость GdSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 4 %, а при комнатной - 3,0 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система $\text{SnSe}-\text{TbSe}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{TbSe}$ эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 6,8 % TbSe и кристаллизуется при 993 К. Растворимость TbSe в SnSe при комнатной температуре составляет 3,2 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система SnSe-DySe

Диаграмма состояния системы SnSe-DySe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 8,0 % DySe и кристаллизуется при 993 К. Растворимость DySe в SnSe при эвтектической температуре составляет 6 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система SnSe-HoSe

Диаграмма состояния системы SnSe-HoSe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 7,8 % HoSe и кристаллизуется при 973 К. Растворимость HoSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 6,0 %, а при комнатной - 4,1 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система SnSe-ErSe

Диаграмма состояния системы SnSe-ErSe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 8,0 % ErSe и кристаллизуется при 983 К. Растворимость ErSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 7,0 %, а при комнатной - 4,4 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

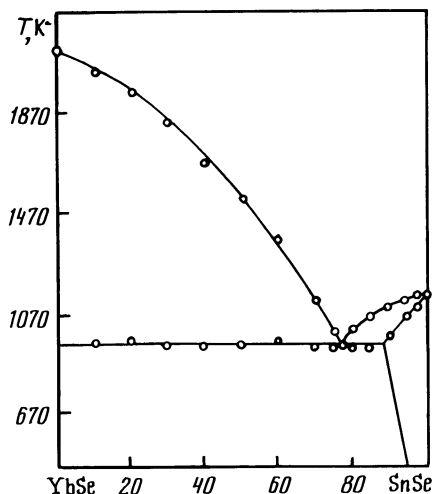
Система SnSe-YbSe

Диаграмма состояния системы SnSe-YbSe (рис. 7.21) эвтектического типа [29,34]. Эвтектика содержит 25 % YbSe и кристаллизуется при 958 К [34] (943 К [29]). Растворимость YbSe в SnSe при комнатной температуре составляет 4,5 % [29].

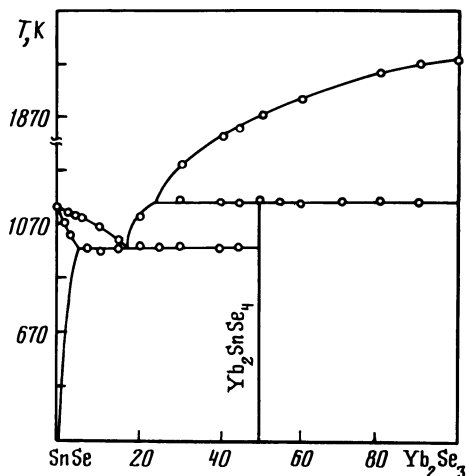
Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч [29]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29,34].

Система SnSe-Yb₂Se₃

Диаграмма состояния системы SnSe-Yb₂Se₃ представлена на рис. 7.22 [34]. В системе образуется соединение SnYb₂Se₄, плавящееся инконгруэнтно при 1153 К и кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 12,68 \text{ \AA}$ и $c = 14,42 \text{ \AA}$. Эвтектика между SnSe и SnYb₂Se₄ кристаллизуется при 988 К.



Р и с. 7.21. Диаграмма состояния системы SnSe-YbSe [34]



Р и с. 7.22. Диаграмма состояния системы SnSe-Yb₂Se₃ [34]

Монокристаллы SnYb₂Se₄ получали методом ХТР. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [34].

Система SnSe-LuSe

Диаграмма состояния системы SnSe-LuSe эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 7,5 % LuSe и кристаллизуется при 1023 К. Растворимость LuSe в SnSe при эвтектической температуре составляет 5,0 %.

Исходные образцы отжигали при 470 и 870 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [29].

Система SnSe-Ge

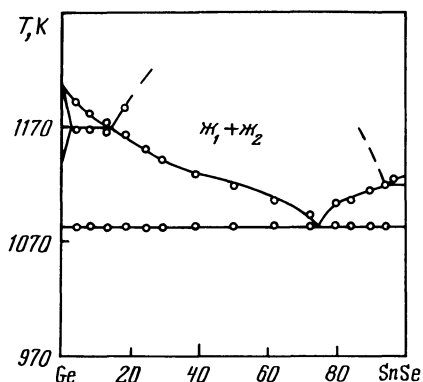
Диаграмма состояния системы SnSe-Ge (рис. 7.23) эвтектического типа [35]. В системе обнаружена значительная область расслаивания. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [35].

Система SnSe-GeSn

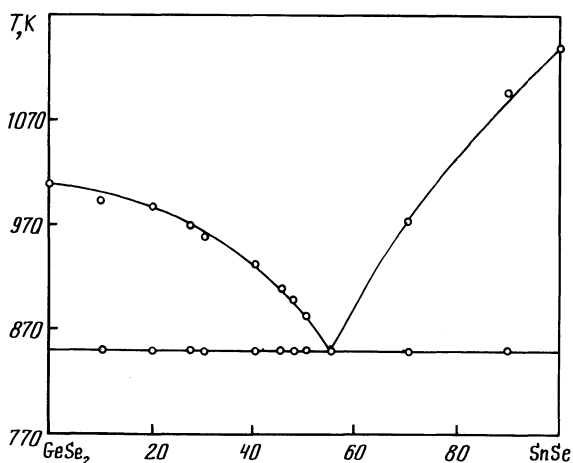
Система SnSe-GeSn является неквазибинарным сечением тройной системы Ge-Sn-Se [35], исследована методами ДТА, РФА и МСА.

Система SnSe-GeSe₂

Диаграмма состояния системы SnSe-Ge₂Se₂ (рис. 7.24) эвтектического типа [36]. Эвтектика содержит 45,1 % GeSe₂ и кристаллизуется при 853 К. Фазовый переход со стороны SnSe экспериментально не обнаружен. Исходные образцы отжигали при 620 К в течение недели. Система исследована методами ДТА и РФА [36].



Р и с. 7.23. Диаграмма состояния системы SnSe-Ge [35]



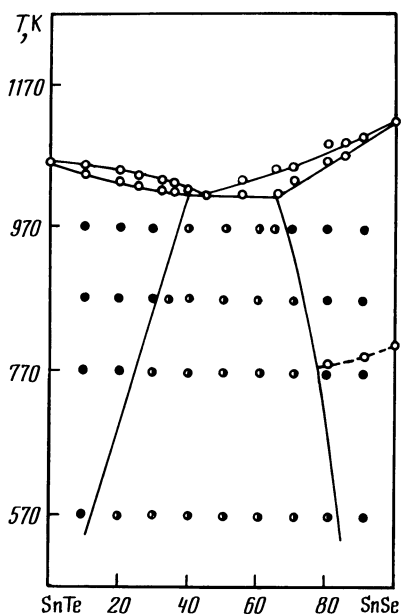
Р и с. 7.24. Диаграмма состояния системы SnSe-GeSe₂ [36]

Система SnSe-SnTe

Диаграмма состояния системы SnSe-SnTe (рис. 7.25) эвтектического типа [37]. Эвтектика содержит 55 % SnTe и кристаллизуется при 1028 К. С увеличением содержания в твердом растворе SnTe температура полиморфного превращения понижается и достигает 770 К при 80 % SnSe.

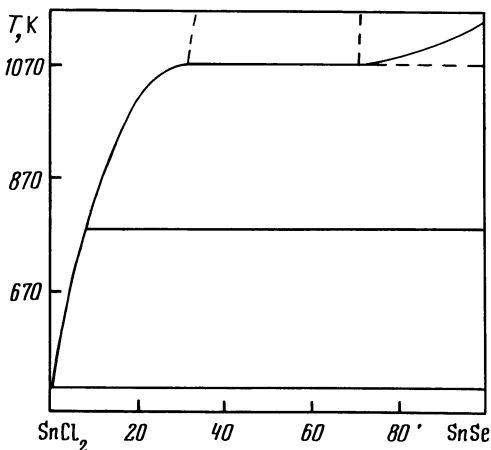
Растворимость SnSe в SnTe достигает 22 % при 710 К [38], 25 % при 720 К [39] и 30 % при 1045 К [40], а растворимость SnTe в SnSe составляет 28 % при 710 К [38] (25 % при 720 К [39]) и 40 % при 1045 К [40]. В области твердых растворов на основе SnSe ширина запрещенной зоны изменяется линейно от 1,2 эВ (SnSe) до 0,2 эВ (SnTe_{0,4}Se_{0,6}) [40].

Исходные образцы отжигали при 570-970 К в течение 100-150 ч [37] (при 720 К в течение 40 ч [39]). Система исследована методами ДТА и РФА [37-40].



Р и с. 7.25. Диаграмма состояния системы SnSe-SnTe [37]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двухфазные образцы



Р и с. 7.26. Диаграмма состояния системы SnSe-SnCl₂ [41]

Система SnSe-SnCl₂

Диаграмма состояния системы SnSe-SnCl₂ (рис. 7.26) эвтектического типа [41]. Эвтектика содержит 3,2 % SnSe и кристаллизуется при 517 К. При 870 К в расплаве SnCl₂ растворится 22,7 % SnSe [42].

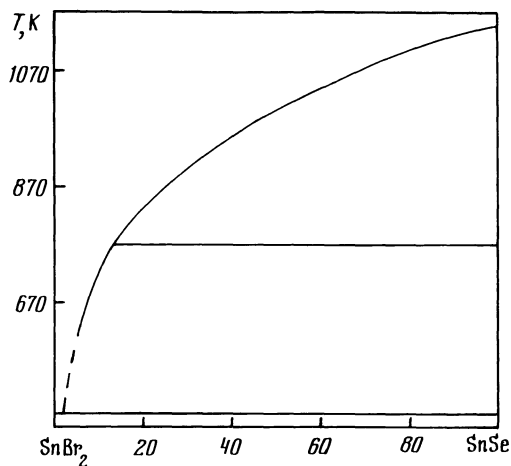
В тройной системе Sn-Cl-Se образуется соединение Sn₃Cl₂Se₅, имеющее пикнометрическую плотность 5,32 г/см³ [43]. Соединение Sn₃Cl₂Se₅ устойчиво к действию воды, HCl, H₂SO₄, толуола, но медленно растворяется в HNO₃ и щелочах.

Соединение Sn₃Cl₂Se₅ получали взаимодействием SnCl₂ и Se при 510 К в течение 20 ч [43]. Исходные образцы отжигали при 570-670 К в течение 750 ч [41]. Система исследована методом ДТА [41].

Система SnSe-SnBr₂

Диаграмма состояния системы SnSe-SnBr₂ (рис. 7.27) эвтектического типа [41]. Эвтектика содержит 4,5 % SnSe и кристаллизуется при 497 К. Соединение состава Sn₂SeBr₂ не обнаружено [44].

Исходные образцы отжигали при 570-670 К в течение 750 ч [41]. Система исследована методом ДТА [41].



Р и с. 7.27. Диаграмма состоя-
ния системы SnSe-SnBr₂ [41]

Система SnSe-SnI₂

Диаграмма состояния системы **SnSe-SnI₂** представлена на рис. 7.28 [41,45]. В системе образуется соединение **Sn₃SeI₄**, плавящееся инконгруэнтно при 590 К (603 К [41]) и кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,455 \text{ \AA}$, $c = 15,87 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 5,52 и 5,60 г/см³. Существование соединения **Sn₂SeI₂** [44] не подтвердилось в работе [45]. Эвтектика между **SnI₂** и тройным соединением содержит 8 % SnSe и кристаллизуется при 579 К [45] (5 % SnSe и 585 К [41]).

Монокристаллы **Sn₃SeI₄** получали путем отжига стехиометрических смесей исходных компонентов при 584 К в течение 7 дней [45].

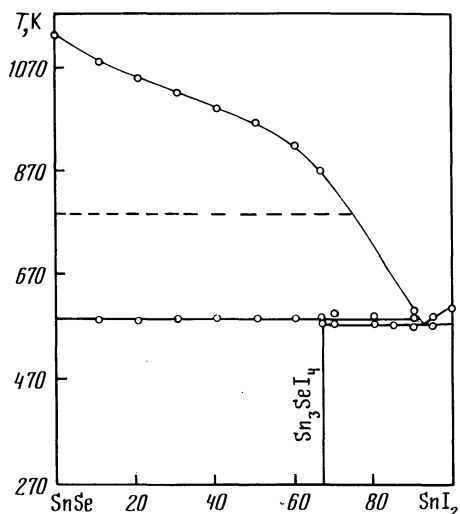
Исходные образцы отжигали при 570-670 К в течение 750 ч [41,45]. Система исследована методами ДТА и РФА [41,45].

Система SnSe-PbS

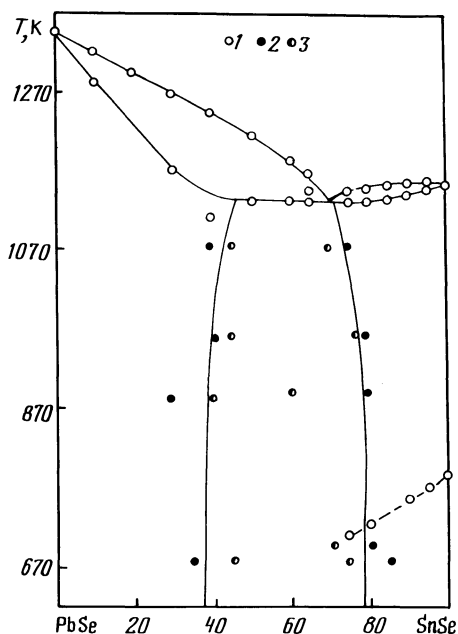
Растворимость SnSe в PbS при 1010 К составляет 15 %, а растворимость PbS в SnSe при 930 К достигает 30 % [46]. Исходные образцы отжигали при 930 и 1010 К в течение 80 ч и исследовали методом РФА.

Система SnSe-PbSe

Диаграмма состояния системы **SnSe-PbSe** (рис. 7.29) эвтектического типа [47-51]. Эвтектика содержит 70 % SnSe и кристаллизуется при 1131 К [50] (72 % и 1138 К [51]; 75 % и 1128 К [48, 49]; 1143 К [47]). Растворимость PbSe в SnSe достигает 18 % при 770 К [52,53] и 24-28 % при эвтектической температуре [38,47-50], а растворимость SnSe в PbSe составляет 37-43 % при 770 К [38,52-54] и 44-46 % [50,55] (52 %



Р и с. 7.28. Диаграмма состояния системы SnSe-SnI_2 [41,45]



Р и с. 7.29. Диаграмма состояния системы SnSe-PbSe [50]

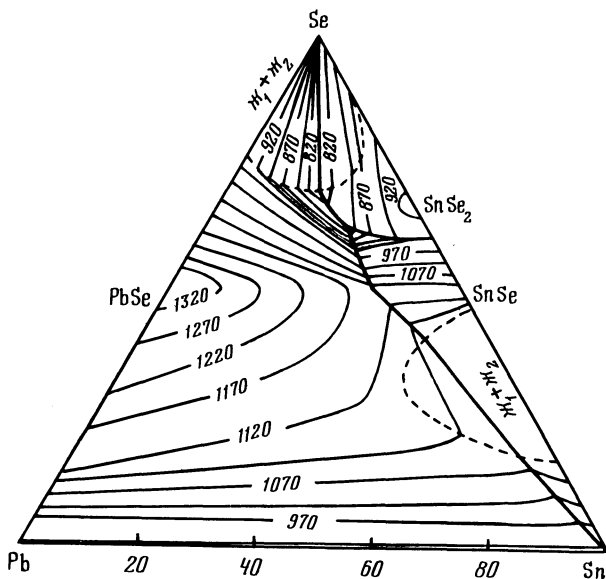
I - ДТА, 2 - одно- и 3 - двухфазные образцы

[47-49] при эвтектической температуре. Термические эффекты в области твердых растворов на основе SnSe связаны с полиморфным превращением SnSe [48-50].

На поверхности ликвидуса тройной системы Sn-Pb-Se (рис.7.30) имеются две области расслаивания [48,49,51,56-59], одна из которых занимает значительную часть полей первичной кристаллизации PbSe и SnSe_2 , а другая - существует в областях первичной кристаллизации PbSe и SnSe [51]. Основную площадь концентрационного треугольника занимают поля первичной кристаллизации PbSe , SnSe и SnSe_2 . Эвтектическая линия со стороны Sn-Pb является вырожденной.

Увеличение содержания SnSe в PbSe приводит к уменьшению ширины затерченной зоны, а при составе 20 % SnSe к явлению инверсии зон [60].

Исходные образцы отжигали при 870-890 К в течение 520 ч [50] (при 1060-1080 К в течение 360 ч [48,49]; при 770 К в течение 200 ч [52]; при 720-850 К в течение 80 ч [38]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерениями термоЭДС, электро- и теплопроводности [48-52,59].



Р и с. 7.30. Поверхность ликвидуса
тройной системы Sn-Pb-Se [51]

Система SnSe-PbTe

Система SnSe-PbTe является неквазибинарным сечением тройной взаимной системы Sn,Pb || Se,Te (рис. 7.31) [61]. Точке пересечения разрезом моновариантной линии эвтектической кристаллизации двух твердых растворов соответствует состав 78 % SnSe и температура 1093 К. Растворимость SnSe в PbTe при 890 К достигает 62,5 % [61] (70 % при 970 К [62]) и уменьшается до 39 % при 790 К [46], а растворимость PbTe в SnSe составляет 10 % при 890 К [61] (при 770 К [46]). В области твердых растворов на основе PbTe параметр элементарной ячейки и ширина запрещенной зоны в зависимости от состава уменьшаются линейно [61, 62].

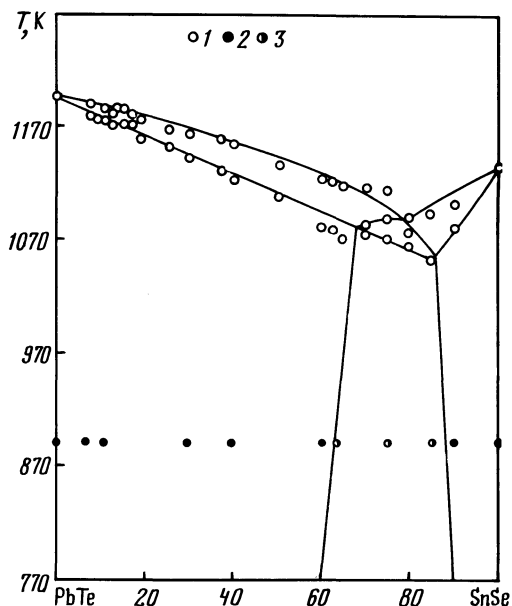
Исходные образцы отжигали при 890 К в течение 500 ч [61] (при 770-790 К в течение 80 ч [46]; при 970 К в течение 14 дней [62]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [61].

Система SnSe-P

В тройной системе Sn-P-Se образуется соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [63-67], кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,827 \text{ \AA}$, $b = 7,700 \text{ \AA}$, $c = 11,718 \text{ \AA}$, $\beta = 124^{\circ}53'$ [64] ($a = 6,97 \text{ \AA}$, $b = 7,65 \text{ \AA}$, $c = 11,68 \text{ \AA}$, $\beta = 124,5^{\circ}$ [65]; $a = 6,81 \text{ \AA}$, $b = 7,679 \text{ \AA}$, $c = 11,706 \text{ \AA}$, $\beta = 124,47^{\circ}$ [67]), рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 5,06 и 4,99 г/см³ [64] (5,14 и

Р и с. 7.31. Политермическое сечение SnSe-PbTe [61]

I - ДТА, 2 - одно и 3 - двух-
фазные образцы



5,11 г/см³ [65]). Указанное соединение имеет область гомогенности в интервале 40-45 % PSe вдоль разреза $\text{SnSe}_2\text{-PSe}$ [66]. При нагревании в вакууме до 770 К $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ разлагается на SnSe и летучие селениды фосфора [63], химически устойчиво, растворимо только в концентрированной HNO_3 , царской водке, концентрированных и расплавленных щелочах [64].

Соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ синтезировали методом сублимации, используя SnSe, P и Se [63-65], или методом ХТР (носитель - иод) [67].

Система $\text{SnSe-As}_2\text{S}_3$

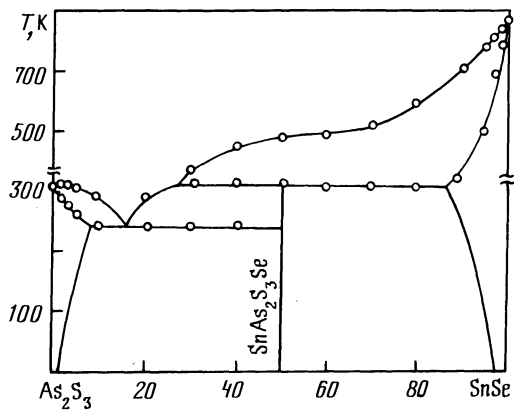
Диаграмма состояния системы $\text{SnSe-As}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 7.32 [68]. Эвтектика содержит 15 % SnSe и кристаллизуется при 513 К. Соединение $\text{SnAs}_2\text{S}_3\text{Se}$ плавится инконгруэнтно при 598 К. Растворимость SnSe в As_2S_3 при комнатной температуре составляет 1,3 %, а As_2S_3 в SnSe - 2,7 %.

Исходные образцы отжигали при 490 К в течение 560 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [68].

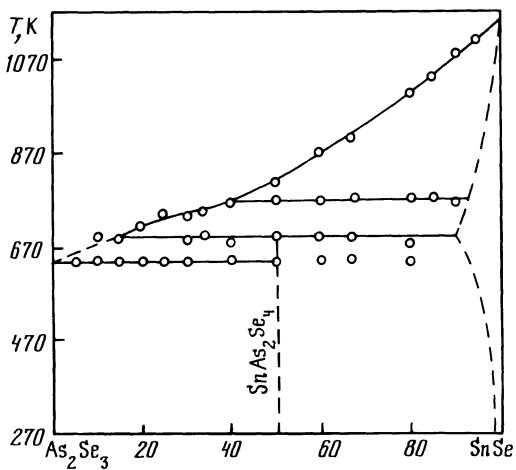
Система $\text{SnSe-As}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnSe-As}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 7.33 [69,70]. В системе образуется соединение SnAs_2Se_4 , плавящееся инконгруэнтно и существующее в интервале 645-695 К. Эвтектика вырождена со стороны As_2Se_3 и кристаллизуется при 643 К. Растворимость SnSe в As_2Se_3 достигает 33 % [71].

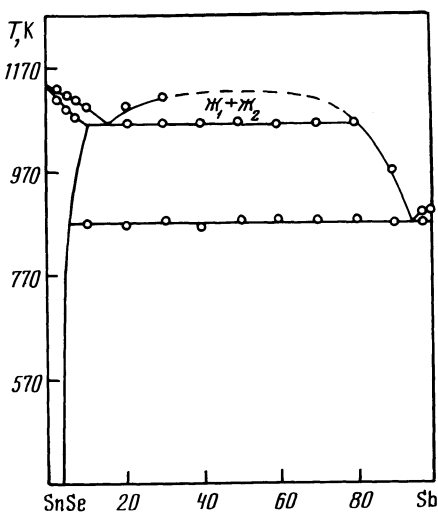
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [69,70].



Р и с. 7.32. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{As}_2\text{S}_3$ [68]



Р и с. 7.33. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ [69]



Р и с. 7.34. Диаграмма состояния системы $\text{SnSe}-\text{Sb}$ [72]

Система SnSe-Sb

Диаграмма состояния системы SnSe-Sb (рис. 7.34) эвтектического типа [72]. Эвтектика содержит 5 % SnSe и кристаллизуется при 873 К. При 1073 К в системе наблюдается расслаивание. Область твердых растворов на основе SnSe при комнатной температуре составляет 4 % Sb, а SnSe в Sb практически не растворяется. Ширина запрещенной зоны в области твердых растворов на основе SnSe уменьшается от 0,96 (SnSe) до 0,76 эВ для сплавов, содержащих 4 % Sb.

Исходные образцы отжигали при 820-840 К в течение 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств [72].

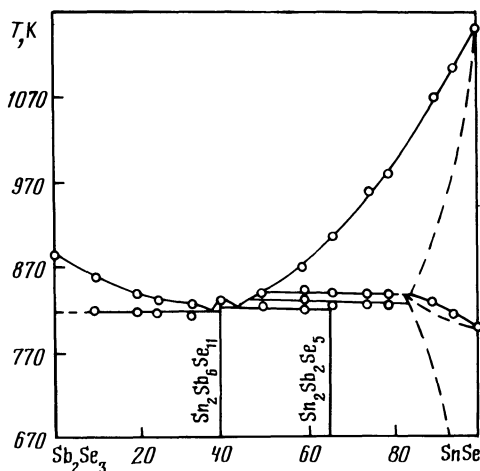
Система SnSe-Sb₂S₃

Система SnSe-Sb₂S₃ является неквазибинарным сечением тройной взаимной системы Sn, Sb || S, Se [73, 74]. Из расплава первично кристаллизуются твердые растворы Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ (α), Sn₂Sb₆(S_xSe_{1-x})₁₁ (β), SnS_xSe_{1-x} (γ) и твердый раствор на основе Sn₂Sb₂S₅. Твердые растворы γ претерпевают полиморфное превращение при 780-810 К и содержат до 9 % Sb₂S₃.

Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 700 ч [73]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [73, 74].

Система SnSe-Sb₂Se₃

Диаграмма состояния системы SnSe-Sb₂Se₃ представлена на рис. 7.35 [74-76]. В системе образуются соединения Sn₂Sb₆Se₁₁, плавящееся конгруэнтно при 834 К [74-76], и Sn₂Sb₂Se₅, плавящееся инконгруэнтно при 836 К [74, 75]. Согласно [77] в системе образуется соединение SnSb₂Se₄, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 26,610 \text{ \AA}$, $b = 21,066 \text{ \AA}$, $c = 4,0423 \text{ \AA}$ и рентгенографической



Р и с. 7.35. Диаграмма состояния системы SnSe-Sb₂Se₃ [75]

плотностью 5,96 г/см³. Температура фазового превращения SnSe при увеличении содержания Sb₂Se₃ повышается до 843 К при 15 % Sb₂Se₃ [75] (при 9 % Sb₂Se₃ [76]). В интервале 50-70 % Sb₂Se₃ при охлаждении обнаружены неравновесные термические эффекты [76]. Эвтектики содержат 38,5 и 45,5 % SnSe и кристаллизуются соответственно при 823 и 826 К [76].

Растворимость Sb₂Se₃ в SnSe при 670 К достигает 6 %, а растворимость SnSe в Sb₂Se₃ незначительна [75].

Соединение SnSb₂Se₄ получали нагреванием смеси элементарных веществ при 1120 К в течение 4 ч, а затем отжигали при 810 К в течение 120 ч [77]. Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 700 ч [74,75] (240 ч [76]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [74-76].

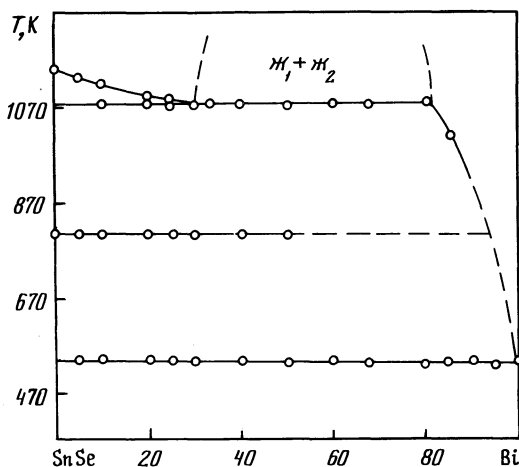
Система SnSe-SbI₃

В системе SnSe-SbI₃ образуется соединение Sn₂SbSe₂I₃, имеющее ширину запрещенной зоны при комнатной температуре 1,22 эВ [78]. Указанное соединение получали методом ХТР из смеси исходных бинарных компонентов.

Система SnSe-Bi

Диаграмма состояния системы SnSe-Bi (рис. 7.36) эвтектического типа в расслаиваемом в жидком состоянии [79,80]. Эвтектика вырождена со стороны Bi и кристаллизуется при 538 К [79] (содержит 5 % Bi и кристаллизуется при 533 К [80]). Монтектическая реакция протекает при 1078 К [79] (при 1073 К [80]). Термические эффекты при 808 К отвечают полиморфному превращению SnSe [79]. Взаимная растворимость компонентов не превышает 1 %.

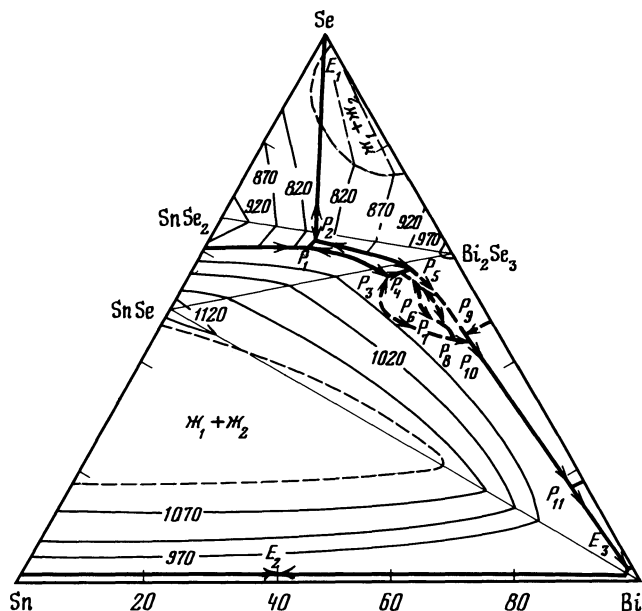
В работе [81] построена поверхность ликвидуса и изотермическое сечение при 720 К тройной системы Sn-Bi-Se. На поверхности ликвидуса имеют-



Р и с. 7.36. Диаграмма состояния системы SnSe-Bi [79]

ся 12 полей первичной кристаллизации фаз и две области расслаивания (рис. 7.37). Фазовые соотношения в системе обусловлены неинвариантными равновесиями, приведенными в табл. 7.4. Линии моновариантных равновесий, ограничивающих области первичной кристаллизации соединений А, В, δ и С, нанесены ориентировочно.

При 720 К область твердого состояния занимает преимущественную часть составов изотермического сечения [8I]. Небольшие области жидкого состояния прилегают к селеновому углу и стороне Sn-Bi.



Р и с. 7.37. Поверхность ликвидуса
тройной системы Sn-Bi-Se [8I]

Т а б л и ц а 7.4

Неинвариантные равновесия в тройной системе Sn-Bi-Se [8I]

Обозначение	Реакция	Обозначение	Реакция
P ₁	$\text{ж} + (\text{SnSe}) \rightleftharpoons \text{A} + (\text{SnSe}_2)$	P ₆	$\text{ж} + \delta \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$
P ₂	$\text{ж} + (\text{Bi}_2\text{Se}_3) \rightleftharpoons \text{A} + (\text{SnSe}_2)$	P ₇	$\text{ж} + \delta \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$
P ₃	$\text{ж} + (\text{SnSe}) \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$	P ₈	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + (\text{SnSe})$
P ₄	$\text{ж} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{C}$	P ₉	$\text{ж} + (\text{Bi}_2\text{Se}_3) \rightleftharpoons \text{C} + (\text{BiSe})$
P ₅	$\text{ж} + \text{A} + (\text{Bi}_2\text{Se}_3) \rightleftharpoons \text{C}$	P ₁₀	$\text{ж} + \text{C} \rightleftharpoons (\text{SnSe}) + (\text{BiSe})$

П р и м е ч а н и е. δ - фаза в системе SnSe-BiSe; А - $(\text{SnBi}_2\text{Se}_4)$; В - (SnBiSe_2) ; С - $(\text{SnBi}_4\text{Se}_5)$

Исходные образцы отжигали при 500 К (720 К [81]) в течение 1000 ч [79]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, локального рентгеноспектрального анализа, а также измерениями микротвердости, термоЭДС и коэффициента Холла [79-81].

Система SnSe-BiSe

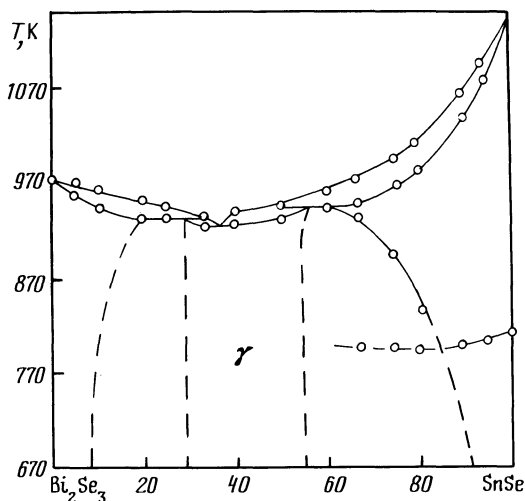
Система SnSe-BiSe является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Bi-Se, так как BiSe плавится incongruently [79,81]. В системе образуются соединения SnBi_4Se_5 , кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,223 \text{ \AA}$, $c = 56,70 \text{ \AA}$, SnBiSe_2 и δ -фаза, состав которой близок к $\text{Sn}_3\text{Bi}_9\text{Se}_{13}$. Соединение SnBiSe_2 существует при 50-55 % BiSe и 818-968 К, а δ -фаза устойчива при 65-75 % BiSe и 833-883 К. Соединение SnBiSe_2 и δ -фаза образуются при охлаждении по перитектическим и разлагаются по эвтектидным реакциям. Однофазные образцы δ -фазы получить не удалось.

Растворимость SnSe в BiSe достигает 10 % (при 720 К - 5 %), а BiSe в SnSe - 4 % (при 720 К - 2 %).

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 1000 ч. Отдельные сплавы отжигали при 770-920 К в течение 720 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, локального рентгеноспектрального анализа, а также измерениями электропроводности, термоЭДС и коэффициента Холла [79,81].

Система SnSe-Bi₂Se₃

Диаграмма состояния системы SnSe-Bi₂Se₃ представлена на рис. 7.38 [82]. Согласно [83] диаграмма состояния относится к типу III по классификации Розебома с минимумом при 40 % SnSe и 933 К, однако эти результаты нельзя считать достаточно надежными [81]. В системе обнаружено тройное соединение (γ -фаза) с областью гомогенности в интервале 30-55 % SnSe [79,82]. γ -Фаза кристаллизуется в ромбоэдрической структуре ти-



Р и с. 7.38. Диаграмма состояния системы SnSe-Bi₂Se₃ [82]

па тетрадимита с параметрами элементарной ячейки при 50 % SnSe (в гексагональной установке) $a = 4,188 \text{ \AA}$ и $c = 39,46 \text{ \AA}$ [79]. При насыщении γ -фазы селенидом олова она разлагается по перитектической реакции при 943 К, а при насыщении селенидом висмута - при 933 К [82]. Температура полиморфного превращения SnSe понижается до 798 К при содержании более 10 % Bi_2Se_3 .

Растворимость SnSe в Bi_2Se_3 при 930 К достигает 18 % и уменьшается до 7 % при 720 К, а растворимость Bi_2Se_3 в SnSe составляет 35 % при 940 К и 12 % при 720 К.

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 920-1000 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [79,82].

Система SnSe-O_2

В тройной системе Sn-O-Se образуется соединение $\text{Sn}_5\text{O}_6\text{Se}_4$, имеющее пикнометрическую плотность $6,62 \text{ г/см}^3$, устойчивое к действию воды, кислот, щелочей и органических растворителей [84]. Указанное соединение получали взаимодействием SnO и Se при 670 К.

Система SnSe-Mo

При низкотемпературной диффузии олова (750 К) в $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ в тройной системе Sn-Mo-Se образуются соединения $\text{Sn}_{2,1}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$, $\text{Sn}_{2,6}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ (если исходный $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ получен при взаимодействии HCl с $\text{In}_3\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$), $\text{Sn}_2\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ и $\text{Sn}_{2,5}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ (если исходный $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ получен при взаимодействии HCl с $\text{In}_2\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$), кристаллизующиеся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 9,7763$; $9,8901$; $9,6762$ и $9,7760 \text{ \AA}$, $c = 19,790$; $19,571$; $57,982$ и $57,792 \text{ \AA}$ [85]. Указанные соединения термически разлагаются при температурах выше 1070 К.

Системы $\text{SnSe-Br}_2(\text{I}_2)$

При комнатной температуре спиртовой раствор $\text{Br}_2(\text{I}_2)$ переводит SnSe в $\text{SnBr}_4(\text{SnI}_4)$ с выделением элементарного Se [86].

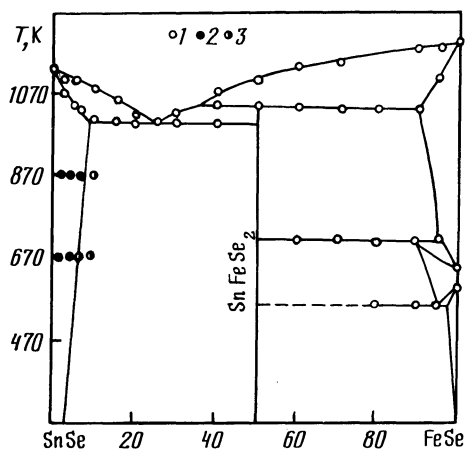
Система SnSe-FeSe

Диаграмма состояния системы SnSe-FeSe представлена на рис. 7.39 [87]. В системе образуется соединение SnFeSe_2 , плавящееся инконгруэнтно при 1053 К. Эвтектика между SnSe и тройным соединением содержит 25% FeSe и кристаллизуется при 1013 К. Термические эффекты при 723 К обусловлены перитектоидным превращением $\beta\text{-FeSe}$ в $\gamma\text{-FeSe}$.

Исходные образцы отжигали при 870-970 К в течение 350 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [87].

Система SnSe-Co

Путем сплавления элементарных веществ, взаимодействия Co и SnSe , а также Co_3Se_2 и Sn в системе синтезировано соединение $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$, кристаллизующееся в структурном типе шандита Ni_3PbS_2 [88].



Р и с. 7.39. Диаграмма состояния системы SnSe-FeSe [87]
I - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух-
фазные образцы

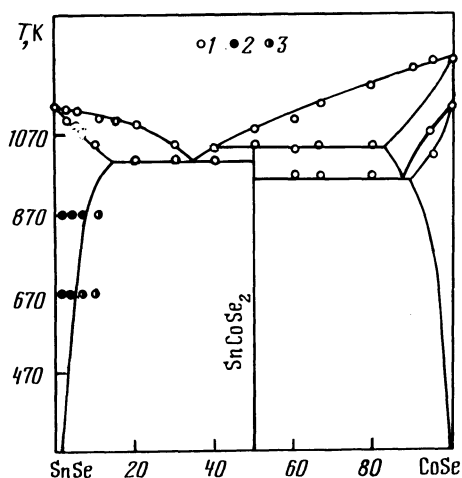
Система SnSe-CoSe

Диаграмма состояния системы SnSe-CoSe представлена на рис. 7.40 [87]. В системе образуется соединение SnCoSe_2 , плавящееся инконгруэнтно при 1043 К. Эвтектика между SnSe и тройным соединением содержит 35 % CoSe и кристаллизуется при 1013 К.

Исходные образцы отжигали при 870-970 К в течение 350 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [87].

Система SnSe-Ni

Путем сплавления элементарных веществ, взаимодействия Ni и SnSe, а также Ni_3Se_2 и Sn в системе синтезировано соединение $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$, кристаллизующееся в структурном типе шандита Ni_3PbS_2 [88].



Р и с. 7.40. Диаграмма состояния системы SnSe-CoSe [87]

I - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух-
фазные образцы

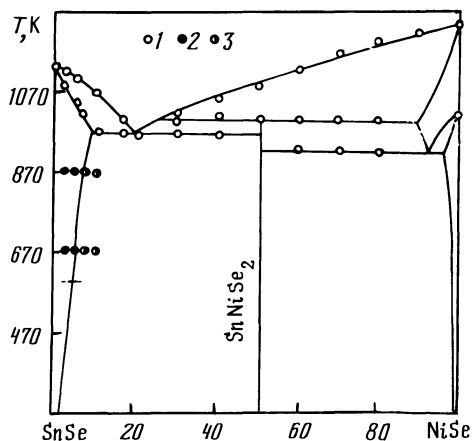
Система SnSe-NiSe

Диаграмма состояния системы SnSe-NiSe представлена на рис. 7.4I [87]. В системе образуется соединение SnNiSe_2 , плавящееся инконгруэнтно при 1003 К. Эвтектика между SnSe и тройным соединением содержит 20 % NiSe и кристаллизуется при 973 К.

Исходные образцы отжигали при 870-970 К в течение 350 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [87].

Р и с. 7.4I. Диаграмма состояния системы SnSe-NiSe [87]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух-фазные образцы



Системы SnSe-Rh(Pd)

Путем сплавления элементарных веществ, взаимодействия Rh(Pd) и SnSe, а также Rh_3Se_2 (Pd_3Se_2) и Sn в системах синтезированы соединения $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$ ($\text{Pd}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$), кристаллизующиеся в структурном типе шандита Ni_3PbS_2 [88].

Литература

1. Бергер Л.И., Котина Е.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 3. С. 368-370.
2. Rivet J., Laruelle P., Flahaut J., Fichet R. // Bull. Soc. chim. France. 1970. N 5. P. 1667-1670.
3. Довлетов К., Ташлиев К., Розьева К.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 6. С. 1092-1093.
4. Довлетов К., Крживицкая С.Н., Ташлиев К. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн. и геол. наук. 1974. № 1. С. 117-118.
5. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 19-21.
6. Бергер Л.И., Котина Е.Г., Обозненко Ю.В., Ободовская А.Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 2. С. 225-230.
7. Бергер Л.И., Котина Е.Г., Обозненко Ю.В., Ободовская А.Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 2. С. 222-224.
8. Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Flahaut J. et al. // J. Less-Common Metals. 1988. Vol. 138, N 2. P. 241-261.

9. Gorochov O. // C.r. Acad. sci. 1968. Vol. C266, N 14. P. 1059-1062.
10. Rouland J.-C., Legendre B., Souleau C. // Bull. Soc. chim. France. 1976. N 11/12. Pt.1. P. 1614-1624.
11. Rouland J.-C., Souleau C., Legendre B. // C.r. Acad. sci. 1975. Vol. C281, N 18. P. 719-722.
12. Галиулин Э.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27, № 1. С. 266-268.
13. Один И.Н., Галиулин Э.А., Чудакова Л.С., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28, № 3. С. 764-769.
14. Галиулин Э.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, № 7. С. 1881-1883.
15. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Насиров Я.Н. и др. // Теплофизические свойства твердых веществ. М.: Наука, 1976. С. 92-97.
16. Alapini F., Flahaut J., Fourcroy P.H. et al. // Ann. chim. (France). 1981. Vol. 6, N 6, P. 501-514.
17. Довлетов К., Мархуда Ю.А., Аникин А.В., Аширов А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14, № 1. С. 33-35.
18. Alapini F., Guittard M., Joulien-Pouzol M. // C.r. Acad. sci. 1980. Vol. C290, N 22. P. 433-435.
19. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н., Гаджиева А.З. // Азерб. хим. журн. 1973. № 2. С. 114-117.
20. Рустамов П.Г., Гаджиева А.З., Мардахаев Б.Н. // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21, № 2. С. 518-521.
21. Мамедова А.З., Мардахаев Б.Н., Рустамов П.Г. // Азерб. хим. журн. 1984. № 6. С. 102-106.
22. Довлетов К., Аникин А.В., Аширов А. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн. хим. и геол. наук. 1974. № 3. С. 17-20.
23. Рустамов П.Г., Гаджиева А.З., Мардахаев Б.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10, № 10. С. 1796-1799.
24. Кулиев А.А., Каграманян З.Г. // Азерб. хим. журн. 1978. № 4. С. 113-116.
25. Houenou P., Eholié R., Flahaut J. // C.r. Acad. sci. 1979. Vol. C288, N 6. P. 193-195.
26. Мургузов М.И., Гуршумов А.П., Ахмедов А.М. и др. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 12. С. 3097-3100.
27. Houenou P., Eholié R., Flahaut J. // J. Less-Common Metals. 1981. Vol. 81, N 2. P. 181-197.
28. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14, № 3. С. 587-588.
29. Гуршумов А.П., Кулиев Б.Б., Ахмедов А.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20, № 7. С. 1090-1094.
30. Мургузов М.И., Гуршумов А.П., Гадиров Б.Ш. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 7. С. 1906-1908.
31. Гуршумов А.П., Гадиров Б.Ш., Мургузов М.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22, № 4. С. 587-589.
32. Оруджев Н.М., Гуршумов А.П., Мехрабов А.О. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 10. С. 1606-1608.
33. Гараев З.Ш., Насибов И.О., Султанов Т.И. // Уч. зап. Азерб. гос. пед. ин-та. 1968. Сер. XI. № 4. С. 114-124.
34. Мургузов М.И., Гуршумов А.П., Кадырлы Х.В. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29, № 10. С. 2696-2699.
35. Baldé L., Legendre B., Khodadad P. // J. Chem. Res. Synop. 1979. N 5. P. 162-163.

36. Baldé L., Khodadad P. // C.r. Acad. sci. 1974. Vol. C278, N 4. P. 243-246.
37. Totami A., Okazaki H., Nakajima S. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. Vol. 242, N 4. P. 709-712.
38. Krebs H., Grün K., Kallen D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1961. Bd. 312, N 5/6. S. 307-313.
39. Васильев Л.Н., Крыльников Ю.В., Мелех Б.Т. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12, № 1. С. 119-120.
40. Насиров Я.Н., Фейзинов Я.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 2. С. 380-382.
41. Blachnik R., Kasper F.-W. // Z. Naturforsch. 1974. Bd. B29, N 3/4. S. 159-162.
42. Родионов Ю.И., Клокман В.Р., Мякишев К.Г. // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 17, № 3. С. 846-851.
43. Бацанов С.С., Шестакова Н.А., Хрипин Л.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152, № 3. С. 606-608.
44. Thévet F., Nguyen Huy Dung, Dargon C. // C.r. Acad. sci. 1972. Vol. C275, N 21. P. 1279-1281.
45. Thévet F., Nguyen Huy Dung, Dargon C. // C.r. Acad. sci. 1975. Vol. C281, N 21. P. 865-867.
46. Krebs H., Langner D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1964. Bd. 334, N 1/2. S. 37-49.
47. Strauss A.J. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. Vol. 242, N 3. P. 354-365.
48. Zlomanov V.P., White W.B., Roy R. // Metal. Trans. 1971. Vol. 2, N 1. P. 121-124.
49. Штанов В.И., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы. Материалы 5-го Всесоюз. симп. Львов, 1980. Ч. 2. С. 94-96.
50. Штанов В.И., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10, № 2. С. 224-227.
51. Лапытов З.М., Савельев В.П., Зломанов В.П., Парфенов В.В. // Физ.-хим. изучение неорганических соединений. Чебоксары, 1976. Вып. 3. С. 135-140.
52. Лапытов З.М., Савельев В.П., Аверьянов И.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7, № 8. С. 1331-1333.
53. Волков Б.А., Кучеренко И.В., Моисеенко В.Н., Шотов А.П. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27, № 7. С. 396-399.
54. Nikolič P.M. // Brit. J. Appl. Phys. 1967. Vol. 18, N 7. P. 897-903.
55. Wooley J.C., Berolo Grazio // Mater. Res. Bull. 1968. Vol. 3, N 5. P. 445-450.
56. Зломанов В.П., Штанов В.И., Гапеев П.К., Новоселова А.В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218, № 2. С. 346-349.
57. Laugier A., Cadoz J., Faure M., Moulin M. // J. Cryst. Growth. 1974. Vol. 21, N 2. P. 235-242.
58. Петухов А.П., Андреев Ю.В., Олеск А.О. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 1. С. 55-58.
59. Латыпов З.М., Савельева В.П., Зломанов В.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 8. С. 1431-1432.
60. Strauss A.J. // Phys. Rev. 1967. Vol. 157, N 3. P. 608-611.
61. Абрикосов Н.Х., Гончарова Л.С., Гурова И.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 7. С. 1146-1148.
62. Nikolič P.M. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. Vol. 16, N 8. P. 1075-1079.
63. Брусиловец А.И., Теплякова Н.В. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19, № 11. С. 3167-3168.
64. Carpentier C.D., Nitsche R. // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9, N 4. P. 401-410.
65. Klinger W., Ott R., Hahn H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1973. Bd. 396. N 3. S. 271-278.
66. Приц И.П., Потерий М.В., Ворошилов Ю.В. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54, № 5. С. 457-460.

67. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Сейковская Л.А. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33, № 5. С. 1282-1283.
68. Гуршумов А.П., Мургузов М.И., Наджафова З.З. и др. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 1. С. 266-268.
69. Дембовский С.А., Кириленко В.В., Хворостенко А.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7, № 10. С. 1859-1861.
70. Дембовский С.А., Кириленко В.В., Хворостенко А.С., Лужная Н.П. // Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава. Ужгород: Ужгород. гос. ун-т. 1970. С. 64-68.
71. Васильев Л.Н., Бахтияров А.Ш. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 11. С. 2074-2076.
72. Алиджанов М.А., Ализаде М.З., Гуршумов А.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21, № 9. С. 1471-1472.
73. Господинов Г.Г., Один И.Н., Новоселова А.В. // Докл. Болг. АН. 1974. Т. 27, № 8. С. 1061-1064.
74. Господинов Г.Г., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19, № 6. С. 1644-1647.
75. Господинов Г.Г., Один И.Н., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 7. С. 1211-1214.
76. Wobst M. // J. Less-Common Metals. 1968. Vol. 14, N 1. P. 77-81.
77. Smith P.R.K., Parise J.B. // Acta crystallogr. 1985. Vol. B41, N 2. P. 84-87.
78. Ibañez A., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J. et al. // Mater. Res. Bull. 1984. Vol. 19, N 8. P. 1005-1013.
79. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14, № 7. С. 1270-1276.
80. Алиджанов М.А., Ализаде М.З., Гуршумов А.П. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22, № 5. С. 733-735.
81. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 4. С. 1010-1015.
82. Один И.Н., Господинов Г.Г., Новоселова А.В., Шер А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1974. Т. 15, № 3. С. 285-288.
83. Hirai Tadamasu, Takeda Yutaka, Kurata Kazuhiro // J. Less-Common Metals. 1967. Vol. 13, N 3. P. 352-356.
84. Бацанов С.С., Шестакова Н.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 1. С. 110-116.
85. Tarascon J.M., Hull G.W., Waszczak J.V. // Mater. Res. Bull. 1985. Vol. 20, N 8. P. 935-946.
86. Бацанов С.С., Шестакова Н.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1968. Вып. 6, № 14. С. 47-51.
87. Мургузов М.И., Гуршумов А.П., Наджафарова З.З. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29, № 10. С. 2692-2695.
88. Zabel M., Wandering S., Range K.J. // Z. Kristallogr. 1979. Bd. 149, N 1/2. S. 157.

Глава 8

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ SnTe

Система SnTe-Na

В тройной системе Sn-Na-Te образуется соединение Na_4SnTe_4 , кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,658 \text{ \AA}$, $b = 8,840 \text{ \AA}$, $c = 15,269 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 4,097 и 4,15 г/см³ [1]. Указанное соединение синтезировали взаимодействием элементарных компонентов в атмосфере Ar при 420 К.

Система SnTe-K

В тройной системе Sn-K-Te образуется соединение K_2SnTe_5 (А) [2] и $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Te}_6$ (В) [3]. Соединение А плавится при 602 К и кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,481 \text{ \AA}$, $c = 15,369 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,02 и 5,08 г/см³ соответственно [2], а соединение В кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами $a = 9,590 \text{ \AA}$, $b = 13,654 \text{ \AA}$, $c = 9,606 \text{ \AA}$, $\beta = 116,84^\circ$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 3,66 г/см³ [3].

Соединение А синтезировали взаимодействием элементарных компонентов в атмосфере Ar при 1020 К [3].

Система SnTe-Rb(Cs)

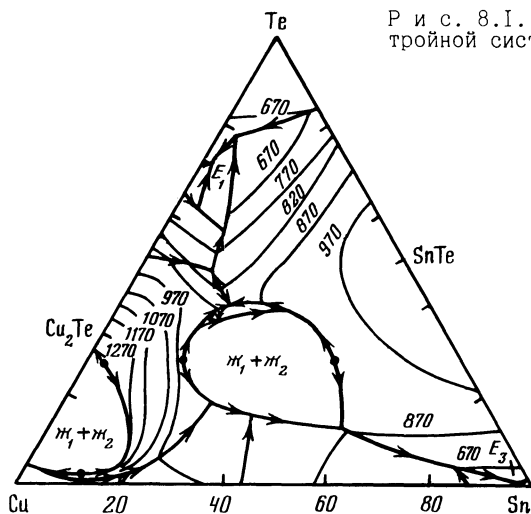
В тройных системах Sn-Rb(Cs)-Te образуются соединения Rb_2SnTe_5 и $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Te}_7$ [4]. Соединение Rb_2SnTe_5 кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,666 \text{ \AA}$, $c = 15,451 \text{ \AA}$ и рентгенографической плотностью 5,31 г/см³, а соединение CsSn_2Te_7 - в моноклинной структуре с параметрами $a = 16,491 \text{ \AA}$, $b = 7,860 \text{ \AA}$, $c = 19,036 \text{ \AA}$, $\beta = 105,5^\circ$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 4,64 и 4,62 г/см³.

Соединения Rb_2SnTe_5 и $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Te}_7$ синтезировали сплавлением Sn, Te и $\text{CH}_3\text{COORb(Cs)}$ в соответствующих соотношениях в корундовом тигле в атмосфере Ar соответственно при 1120 и 970 К [4].

Система SnTe-Cu

Система SnTe-Cu является неквазибинарным разрезом тройной системы Sn-Cu-Te [5,6]. В системе имеются две области расслаивания при 1323 и 898 К [5-7]. Термические эффекты при 1059, 991, 935, 921, 913, 879 и 833 К обусловлены полиморфными превращениями Cu_{2-x}Te и образованием фаз системы Cu-Sn [5,6].

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Cu-Te (рис. 8.1) характеризуется наличием тройного соединения Cu_2SnTe_3 , плавящегося инконгруэнтно при 685 К, трех тройных эвтектик E_1 (610 К), E_2 (833 К), E_3 (500 К), од-



на из которых (E_3) вырождена, и двух областей расслаивания [5,6]. Соединение Cu_2SnTe_3 кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита с параметром элементарной ячейки $a = 6,04 \text{ \AA}$ [8,9] ($a = 6,047 \text{ \AA}$ [10]; $a = 6,036 \text{ \AA}$ [II]), температурой плавления 680 К [9] (683 К [10], 684 К [II]), рентгенографической и пикнометрической плотностью 6,29 и 6,51 г/см³ соответственно (6,31 и 6,23 г/см³ [II]). Однако изучение политермического сечения $\text{SnTe}_2\text{-Cu}_2\text{Te}$, на котором должно находиться соединение Cu_2SnTe_3 , не подтверждает его существование [12]. Все образцы системы $\text{SnTe}_2\text{-Cu}_2\text{Te}$ оказались трехфазными.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [5-7,12].

Система $\text{SnTe-Cu}_2\text{Te}$

Согласно [13,14] диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Cu}_2\text{Te}$ эвтектического типа. Эвтектика содержит 52 % Cu_2Te и кристаллизуется при 858 К [14] (848 К [13]). Термические эффекты при 843 и 653 К обусловлены полиморфными превращениями Cu_2Te . На основе исходных компонентов имеются ограниченные области твердых растворов.

Согласно [5] система $\text{SnTe-Cu}_2\text{Te}$ является неквазибинарным разрезом тройной системы Sn-Cu-Te, поскольку при понижении температуры стехиометрия Cu_2Te сдвигается в сторону увеличения содержания Te. На указанном сечении имеются полиморфные превращения Cu_{2-x}Te при 423, 533, 578, 633 и 818 К, тройная эвтектика при 833 К, а также неинвариантные равновесия при 915, 935, 997 и 1059 К с участием фазы Cu_{2-x}Te . Со стороны SnTe обнаружена незначительная область твердых растворов.

Расплавленные образцы системы $\text{SnTe-Cu}_2\text{Te}$ являются жидкими полупроводниками [15].

Исходные образцы отжигали при температурах ниже температуры эвтектического превращения в течение более 250 ч [13]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [5,13-15].

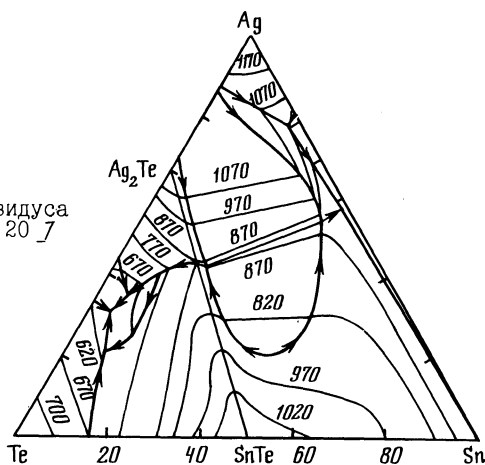
Система SnTe-Ag

В тройной системе Sn-Ag-Te образуются соединения Ag_2SnTe_3 (А) [16] и Ag_8SnTe_6 (В) [17]. Соединение А плавится при 588 К, имеет пикнометрическую плотность $5,76 \text{ г/см}^3$ и ширину запрещенной зоны $0,08 \text{ эВ}$ [16]. Соединение В кристаллизуется в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 11,20 \text{ \AA}$ [17]. Однако в работе [18] соединение В получить не удалось: во всех случаях существовала смесь фаз $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ и $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ($0 < x < 0,33$).

В подсистеме SnTe- Ag_2Te -Te тройной системы Sn-Ag-Te имеется тройная эвтектика при 593 К [19]. Поверхность ликвидуса системы Sn-Ag-Te представлена на рис. 8.2 [20].

Исходные образцы отжигали при 690 К в течение двух недель [19] (при 480 К в течение 60 дней [20]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [18-20].

Р и с. 8.2. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Ag-Te [20]



Системы SnTe-AgSb(Bi)Te₂

В системах SnTe-AgSb(Bi)Te₂ образуются непрерывные ряды твердых растворов со структурой типа NaCl [21]. Параметры элементарной ячейки в зависимости от состава изменяются линейно.

Система SnTe-AgTe

Диаграмма состояния системы SnTe-AgTe эвтектического типа [19]. Растворимость AgTe в SnTe достигает 36,5 %. Серебро в этих твердых растворах одновалентно, а олово проявляет валентности +2 и +4. В системе обнаружено соединение AgSnTe_2 , плавящееся инконгруэнтно при 870 К [20] и кристаллизующееся в кубической структуре типа NaCl с параметром элементарной ячейки $a = 6,04\text{-}6,10 \text{ \AA}$ [22].

Исходные образцы отжигали при 690 К в течение двух недель [19] (при 480 К в течение 60 дней [20]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [19,20].

Система $\text{SnTe-Ag}_2\text{Te}$

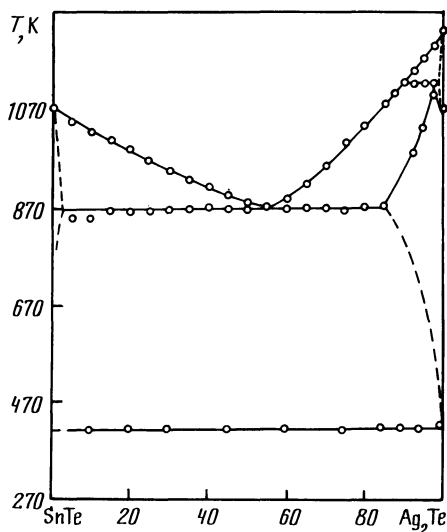
Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Ag}_2\text{Te}$ (рис. 8.3) эвтектического типа [13,19,20,23]. Эвтектика содержит 55 % Ag_2Te и кристаллизуется при 869 К [20,23] (893 К [13]). При увеличении содержания SnTe температура α - β -превращения Ag_2Te понижается от 420 до 414 К, а β - γ -превращения повышается от 1080 до 1127 К. Растворимость SnTe в β - Ag_2Te достигает 15 %, а в γ - Ag_2Te - 0,5-1 %, растворимость β - Ag_2Te в SnTe не превышает 3 %.

Исходные образцы отжигали при температурах ниже температуры эвтектического превращения в течение 250 ч [13] (при 480 К в течение 60 дней [20,23]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [13,19,20,23].

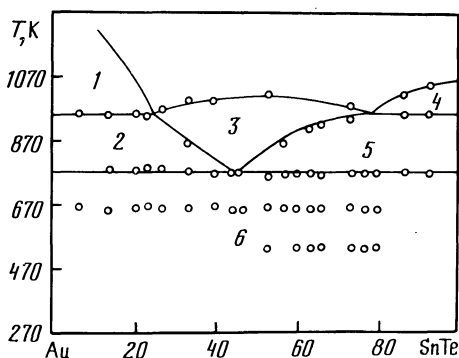
Система SnTe-Au

Диаграмма состояния системы SnTe-Au (рис. 8.4) эвтектического типа с широкой областью расслаивания [24]. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Au-Te представлена на рис. 8.5 [24, 25]. В подсистеме $\text{SnTe-AuTe}_2\text{-Te}$ тройная эвтектика кристаллизуется при 646 К и содержит 9 % Au , 78,6 % Te и 12,3 % Sn , в подсистеме $\text{SnTe-AuTe}_2\text{-AuSn-Au}$ тройные эвтектики кристаллизуются при 671 и 551 К, в подсистеме SnTe-Au-AuSn тройное перитектическое взаимодействие протекает при 699 К, а в подсистеме SnTe-AuSn-Sn - при 582 и 525 К и вырожденная тройная эвтектика при 490 К. На поверхности ликвидуса системы Sn-Au-Te имеется широкая область расслаивания.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [24,25].

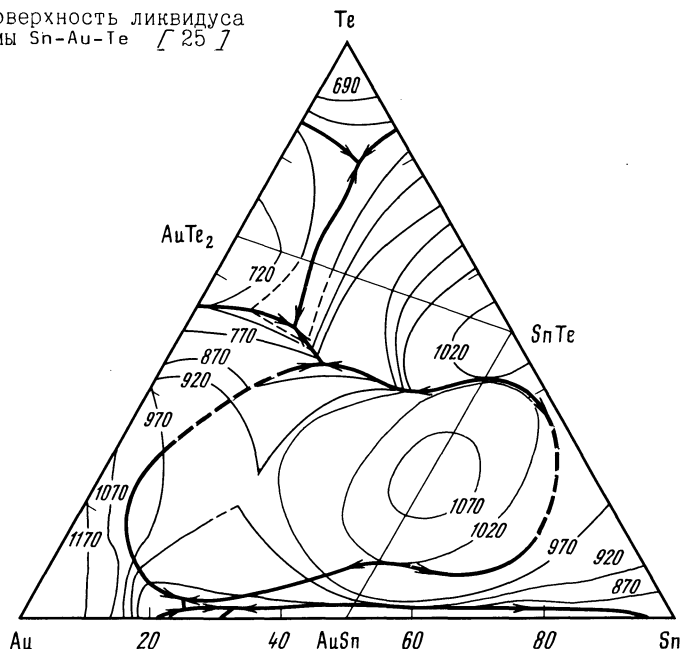


Р и с. 8.3. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Ag}_2\text{Te}$ [23]



Р и с. 8.4. Диаграмма состояния системы SnTe-Au [24]

Р и с. 8.5. Поверхность ликвидуса
тройной системы Sn-Au-Te [25]



Система SnTe-AuSn

Диаграмма состояния системы SnTe-AuSn (рис. 8.6) эвтектического типа с широкой областью расслаивания [24,26]. Эвтектика содержит 98,7 % AuSn и кристаллизуется при 686 К. При 1023 К в системе наблюдается расслаивание.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [24,26].

Система SnTe-AuTe₂

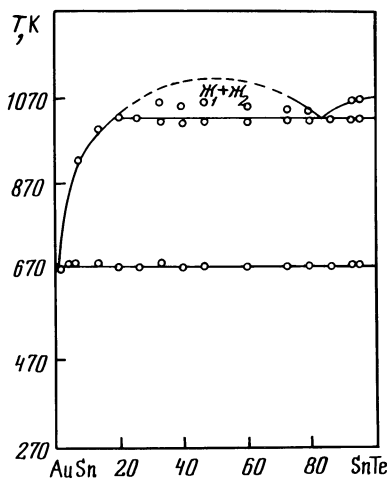
Диаграмма состояния системы SnTe-AuTe₂ (рис. 8.7) эвтектического типа [24,26]. Эвтектика содержит 32,5 % SnTe и кристаллизуется при 475 К. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [24,26].

Система SnTe-Zn

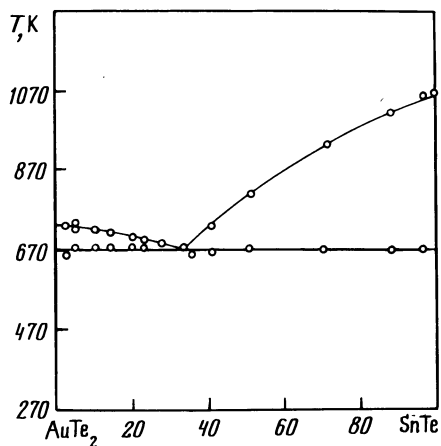
При взаимодействии SnTe с Zn протекает обменная реакция с образованием ZnTe и Sn [7]. Исходные образцы, содержащие 50 % SnTe отжигали при 720 К в течение 15 ч и исследовали методом МСА.

Система SnTe-ZnS

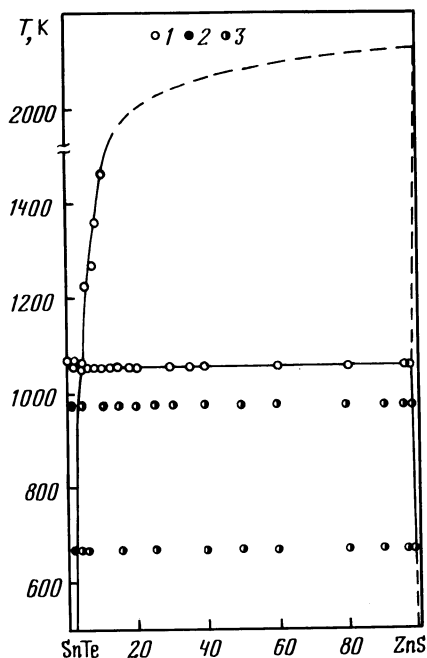
Диаграмма состояния системы SnTe-ZnS (рис. 8.8) эвтектического типа [27]. Эвтектика содержит 5 % ZnS и кристаллизуется при 1058 К. Растворимость ZnS в SnTe при эвтектической температуре составляет 3 %, а при 670 К - 2 %, а растворимость SnTe в ZnS не превышает 1 %.



Р и с. 8.6. Диаграмма состояния системы SnTe-AuSn [26]

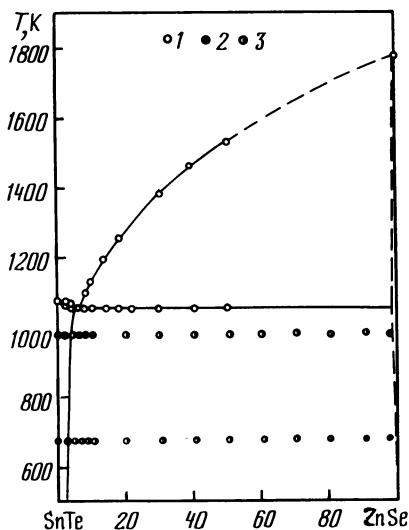


Р и с. 8.7. Диаграмма состояния системы SnTe-AuTe₂ [26]



Р и с. 8.8. Диаграмма состояния системы SnTe-ZnS [27]

I - ДТА, 2 - одно- и 3 - двухфазные образцы



Р и с. 8.9. Диаграмма состояния системы SnTe-ZnSe [28]

I - ДТА, 2 - одно- и 3 - двухфазные образцы

Исходные образцы отжигали при 970 и 670 К в течение соответственно 120 и 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [27].

Система SnTe-ZnSe

Диаграмма состояния системы SnTe-ZnSe (рис. 8.9) эвтектического типа [28]. Эвтектика содержит 6 % ZnSe и кристаллизуется при 1053 К. Растворимость ZnSe в SnTe при эвтектической температуре составляет 5 %, при 670 К - 4 %, а растворимость SnTe в ZnSe не превышает 1 %.

Исходные образцы отжигали при 970 и 670 К в течение соответственно 120 и 250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [28].

Система SnTe-ZnTe

Диаграмма состояния системы SnTe-ZnTe (рис. 8.10) эвтектического типа [29]. Эвтектика содержит 10 % ZnTe и кристаллизуется при 1043 К. Растворимость ZnTe в SnTe достигает 2 %, а SnTe в ZnTe - 1 %.

Исходные образцы отжигали при 620 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [29].

Система SnTe-Cd

Система SnTe-Cd является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Cd-Te / 7,30 /. При 448 и 505 К проявляются невариантные равновесия эвтектического типа, а при 413 К происходит эвтектоидное превращение [30].

В подсистеме SnTe-CdTe-Te тройной системы Sn-Cd-Te существует тройная эвтектика при 678 К, которая вырождена и практически совпадает с эвтектикой системы SnTe-Te. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [30].

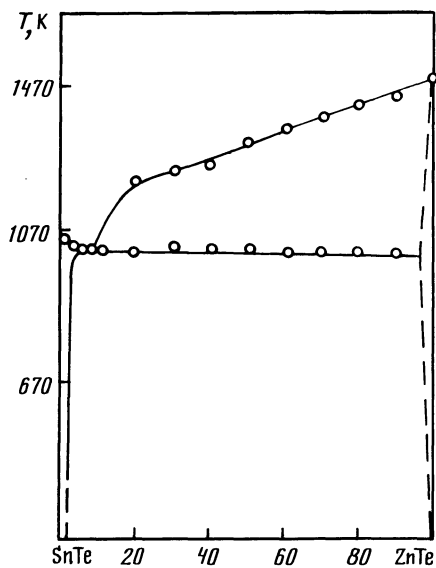
Система SnTe-CdS

Система SnTe-CdS является неквазибинарным сечением тройной взаимной системы Sn,Cd || Te,S (рис. 8.11) [31]. Растворимость CdS в SnTe при 995 К составляет 12 %, а при 670 К - 2 %. Область твердых растворов на основе CdS не превышает 1 %. При 878 К наблюдается полиморфное превращение твердых растворов на основе SnS (γ), образующихся в результате обменного взаимодействия SnTe и CdS.

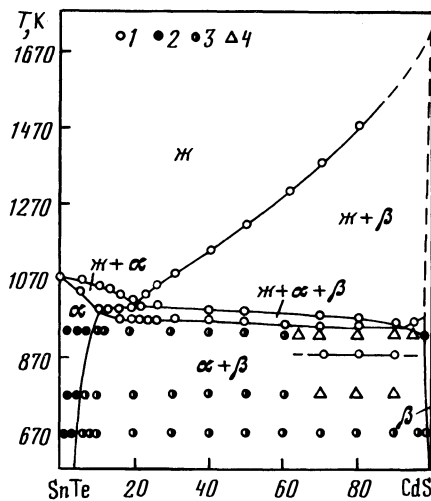
Исходные образцы отжигали при 670, 770 и 940 К в течение соответственно 250, 200 и 100 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [31].

Система SnTe-CdSe

Система SnTe-CdSe является неквазибинарным сечением тройной взаимной системы Sn,Cd || Te,Se (рис. 8.12) [32]. Растворимость CdSe в SnTe при 1050 К составляет 14 %, а при 670 К - 3 %. Область твердых растворов на основе CdSe не превышает 1 %. В результате обменного взаимодействия

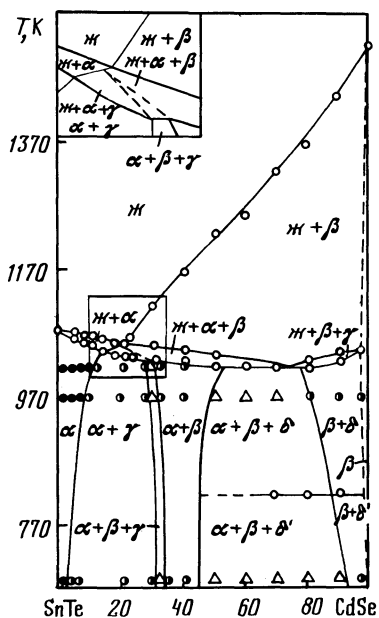


Р и с. 8.I0. Диаграмма состояния системы SnTe-ZnTe [29]



Р и с. 8.II. Политермическое сечение SnTe-CdS [31]

I - ДТА, 2 - одно-, 3 - двух- и 4 - трехфазные образцы



Р и с. 8.I2. Политермическое сечение SnTe-CdSe [32]

I - ДТА, 2 - одно-, 3 - двух- и 4 - трехфазные образцы

SnTe и CdSe в системе образуется γ -твердый раствор на основе CdTe со структурой сфалерита и γ -твердый раствор на основе SnSe с ромбической структурой. При 810 К наблюдается полиморфное превращение δ -твердых растворов.

Исходные образцы отжигали при 670, 970 и 1020 К в течение соответственно 250, 120 и 100 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [32].

Система SnTe - CdTe

Диаграмма состояния системы SnTe - CdTe эвтектического типа [30]. Эвтектика содержит 80 % CdTe (12 % CdTe [33]) и кристаллизуется при 1065 К (1053 К [33], 1057 К [34]). Растворимость CdTe в SnTe при эвтектической температуре составляет 10 %, а при 1030 К - 8 % [30,35], растворимость SnTe в CdTe при эвтектической температуре достигает 4 % [30].

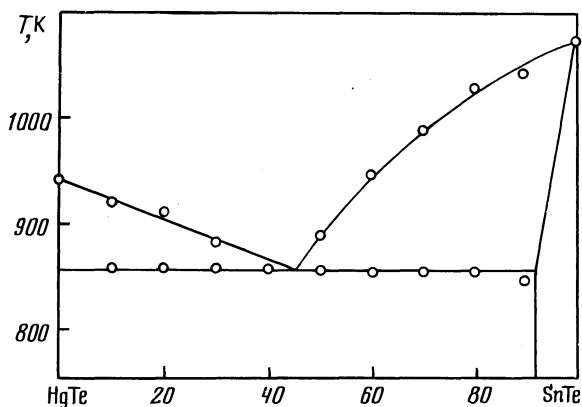
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [30,33,34].

Система SnTe - HgTe

Диаграмма состояния системы SnTe - HgTe (рис. 8.13) эвтектического типа [36]. Эвтектика содержит 45 % SnTe и кристаллизуется при 1130 К. Растворимость HgTe в SnTe при эвтектической температуре составляет 7 %, а SnTe в HgTe не превышает 1 %.

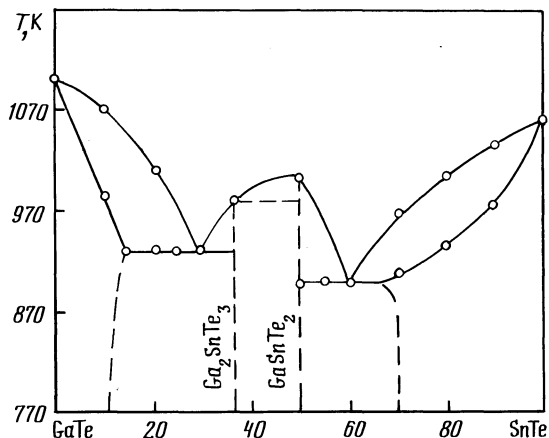
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [36].

Р и с. 8.13. Диаграмма состояния системы SnTe - HgTe [36]



Система SnTe - GaTe

Диаграмма состояния системы SnTe - GaTe (рис. 8.14) эвтектического типа [37-40] (согласно [41] система SnTe - GaTe является неквазибинарным сечением тройной системы Sn - Ga - Te). Эвтектики содержат 30 и 60 % SnTe и кристаллизуются соответственно при 933 и 903 К [37] (911 К [38]). Согласно [40] в системе имеется одна эвтектика, содержащая 46,5 % SnTe и кристаллизующаяся при 928 К. В системе образуются три соединения:



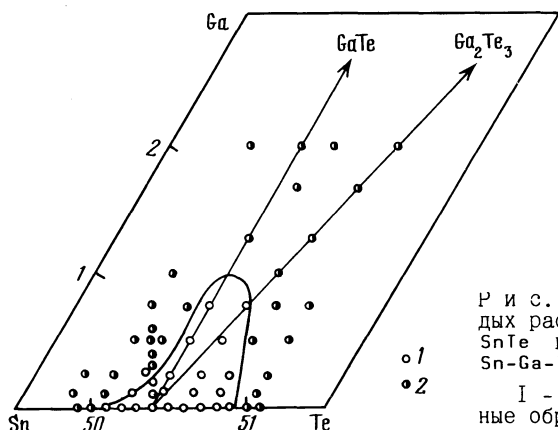
Р и с. 8.14. Диаграмма состояния системы SnTe-GaTe [37]

GaSnTe_2 , плавящееся конгруэнтно при 1003 К [37] (983 К [38], 998 К [39]), Ga_2SnTe_3 , плавящееся инконгруэнтно при 973 К [37] (958 К [38]) и $\text{Ga}_3\text{Sn}_7\text{Te}_{10}$, плавящееся инконгруэнтно при 943 К. Соединения GaSnTe_2 и Ga_2SnTe_3 диссоциируют непосредственно при температуре плавления [42].

Растворимость SnTe в GaTe достигает 15 % [37] (23 % при эвтектической температуре [40], 13 % при 905 К [38]), а растворимость GaTe в SnTe составляет 30-32 % [37] (47 % при эвтектической температуре [40], 20 % [38]).

Область твердых растворов на основе SnTe при 820 К в тройной системе Sn-Ga-Te представлена на рис. 8.15 [41].

Исходные образцы отжигали в течение более 400 ч [38] (при 820 К в течение 300 ч [41]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и термоЭДС [37-41].



Р и с. 8.15. Область твердых растворов на основе SnTe в тройной системе Sn-Ga-Te при 820 К [41]

1 - одно- и 2 - двухфазные образцы

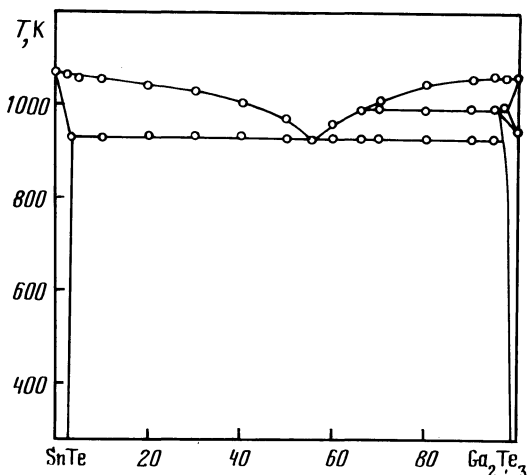
Система $\text{SnTe-Ga}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Ga}_2\text{Te}_3$ (рис. 8.16) эвтектического типа [41, 43-45]. Эвтектика содержит 55 % Ga_2Te_3 и кристаллизуется при 920 К [45] (33 % Ga_2Te_3 и 944 К [41]; 46 % Ga_2Te_3 и 913 К [43]; 33 % Ga_2Te_3 и 923 К [44]). При 994 К протекает полиморфное превращение твердых растворов на основе Ga_2Te_3 [41, 45]. Согласно [43] в системе образуется соединение $\text{SnGa}_6\text{Te}_{10}$, плавящееся инконгруэнтно при 968 К и кристаллизующееся в ромбоэдрической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 10,207 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,74^\circ$ (в гексагональной установке $a = 14,40 \text{ \AA}$, $c = 17,75 \text{ \AA}$) и пикнометрической плотностью $5,67 \text{ г/см}^3$. Согласно [44] в системе существует соединение Ga_4SnTe_7 , плавящееся инконгруэнтно при 993 К. Авторами [41] тройных соединений в системе не обнаружено.

Растворимость Ga_2Te_3 в SnTe достигает 2%, а SnTe в Ga_2Te_3 — 1% [44, 45].

Исходные образцы отжигали при 820 К в течение 500 ч [45] (300 ч [41]) или при 870 К в течение 15 дней [43]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и скорости распространения ультразвука [41, 43-45].

Р и с. 8.16. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Ga}_2\text{Te}_3$ [45]



Система SnTe-In

Система SnTe-In является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-In-Te [46] и пересекает два вторичных треугольника. В первой части разреза (50-100 % SnTe), проходящей через треугольник SnTe-InTe-Sn , кривая ликвидуса состоит из двух ветвей первичной кристаллизации: α -фазы на основе SnTe и InTe . Эффекты при 730 К соответствуют началу совместной кристаллизации SnTe и InTe . Кристаллизация сплавов этой части разреза заканчивается при 455 К.

Ликвидус второй части разреза (0-50 % SnTe), проходящего через треугольник InTe-In-Sn, состоит из трех ветвей, по которым первично выделяются InTe, In_9Te_7 и In. Изотермическая линия при 425 К отражает тройное перитектическое равновесие с образованием In_9Te_7 . Остальные сплавы разреза окончательно кристаллизуются по эвтектическому типу при 390 К, где затвердевают In_9Te_7 , In и Sn.

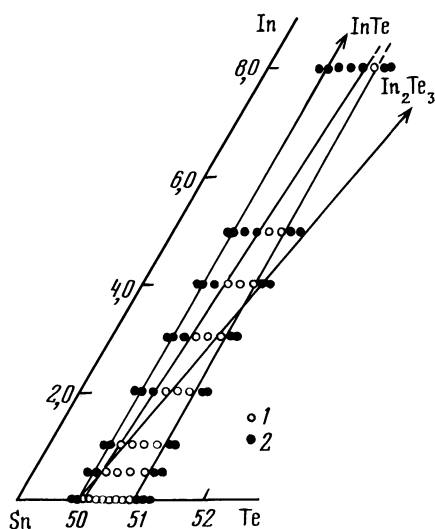
Область твердых растворов на основе SnTe составляет 3 % при комнатной температуре и 13 % при 730 К [46]. В тройной системе Sn-In-Te ориентация области гомогенности SnTe близка к направлению на InTe с некоторым отклонением в сторону Te (рис. 8.17) [47-51]. При легировании SnTe индием отклонение от стехиометрии приводит к качественному изменению структуры твердого раствора, обусловленному химическим взаимодействием между атомами In и атомами матрицы с образованием комплексов In_2Te_3 [52].

Исходные образцы отжигали при 350 К в течение 400 ч (при содержании I-55 % SnTe) или при 390 К в течение 300 ч (при содержании 55-99 % SnTe) [46] (при 820 К в течение 250-300 ч [47,52]).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, термоЭДС и электропроводности [46,47,52].

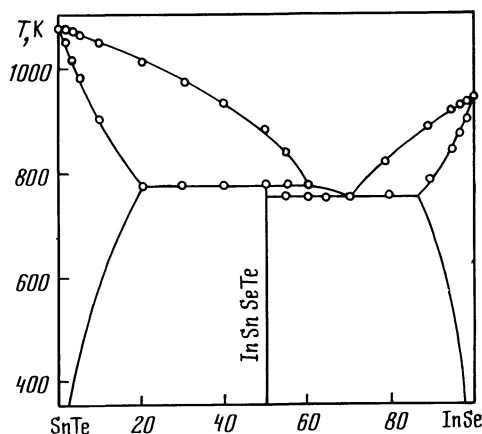
Система SnTe-InSe

Диаграмма состояния системы SnTe-InSe представлена на рис. 8.18 [53,54]. В системе образуется соединение SnInSeTe , плавящееся инконгруэнтно при 770 К. Эвтектика содержит 70 % и кристаллизуется при 750 К.



Р и с. 8.17. Область твердых растворов на основе SnTe в тройной системе Sn-In-Te при 820 К [47]

I - одно- и 2 - двухфазные образцы



Р и с. 8.18. Диаграмма состояния системы SnTe-InSe [53]

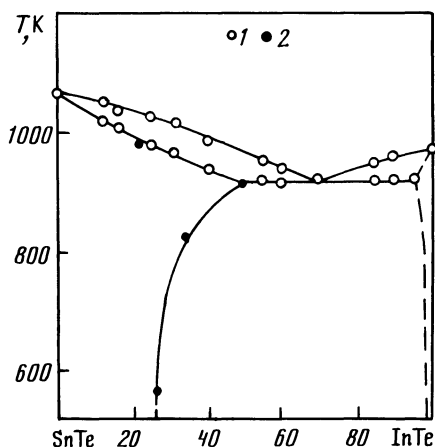
Растворимость InSe в SnTe при 770 К составляет 20 %, а SnTe в InSe - 15 %. При комнатной температуре взаимная растворимость SnTe и InSe не превышает 1,5-2 %.

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 240-250 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [53, 54].

Система SnTe-InTe

Результаты исследования системы SnTe-InTe противоречивы. Согласно [37,55,56] диаграмма состояния системы (рис. 8.19) эвтектического типа. Эвтектика содержит 30 % SnTe и кристаллизуется при 920 К [55] (890 К [57]) (38 % SnTe и 773 К [58,59], 903 К [56]). Тройных соединений в системе не обнаружено [55].

Р и с. 8.19. Диаграмма состояния системы SnTe-InTe [55]
1 - ДТА, 2 - РФА



Согласно [38,58-60] в системе образуются соединения In_2SnTe_3 и InSnTe_2 , плавящиеся инконгруэнтно [38] (In_3SnTe_4 , плавящееся инконгруэнтно при 913 К [58-60]). Однако отсутствие особых точек на изотермах электропроводности и термоЭДС расплавленных образцов системы SnTe-InTe свидетельствует об отсутствии индивидуальных соединений в указанной системе [42].

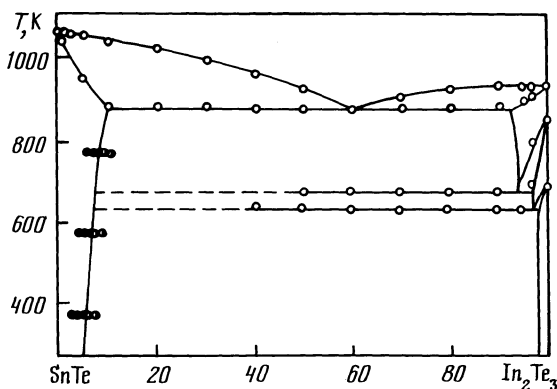
Растворимость InTe в SnTe достигает 50 % [37,38,56,58,59] (30 % при 840 К [61], 35 % при 820 К [62,63]), а растворимость SnTe в InTe составляет 6 % [58,59] (15 % [37], 11-12 % [38]). Параметр элементарной ячейки твердых растворов на основе SnTe линейно уменьшается до 6,252 Å при 40 % InTe [59]. При 0,4 и 3 % InTe на концентрационных зависимостях свойств обнаружены особые точки [63].

Исходные образцы отжигали при 840 К в течение 350 ч [61] (при температурах, превышающих на 100 К соответствующие температуры плавления в течение 100 ч [57]; при 670 К в течение более двух месяцев [59]; при 820 К в течение 200-300 ч [62,63]).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро- твердости, плотности, электропроводности, термоЭДС и скорости распростра- нения и поглощения ультразвука [37,38,42,55-61].

Система $\text{SnTe-In}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-In}_2\text{Te}_3$ (рис. 8.20) эвтектического типа [45,55,64]. Эвтектика содержит 60 % In_2Te_3 и кристаллизуется при 880 К [45] (62 % In_2Te_3 и 884 К [64], 33 % In_2Te_3 и 853 К [65]). Тройных соединений в системе не обнаружено [55,65].



Р и с. 8.20. Диаграмма сос- тояния системы $\text{SnTe-In}_2\text{Te}_3$ [45]

Согласно [66] в системе образуется соединение SnIn_2Te_4 , плавящееся инконгруэнтно при 883 К.

Растворимость In_2Te_3 в SnTe при 800 К составляет 12 % [65] (при 820 К 3,5 % [62]; 7 % при 820 К и 9 % при 870 К [64]; 3 % при 840 К [67], 5 % при комнатной температуре и 7 % при температуре эвтектики [66]), а растворимость SnTe в In_2Te_3 не превышает 1 % [45,66]. Твердые растворы на основе In_2Te_3 существуют в трех различных модифика- циях.

Исходные образцы отжигали при 800 К в течение 400 ч (при содержании 0-10 % In_2Te_3) или при 470 К в течение 250 ч (при содержании 10-100 % In_2Te_3) [45] (при 820 К в течение 200 ч [62]; при 800 К в течение 100 ч [65]; при 875 и 820 К в течение 500 ч [64]; при 870 и 820 К в течение соответственно 400 и 500 ч [66]; при 470 К в течение 300 ч [67]).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро- твердости, электропроводности и термоЭДС [45,55,64-67].

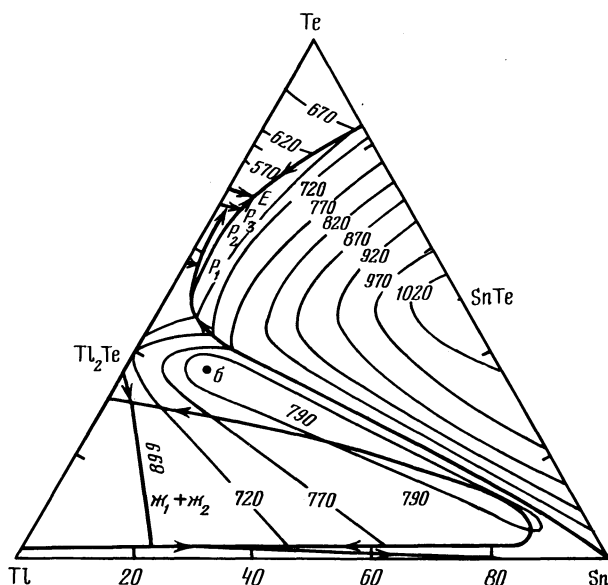
Система SnTe-Ir

Система SnTe-Ir является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Ir-Te [68], пересекающим две вторичные системы: $\text{SnTe-Ir}_2\text{Te-Sn}$ и $\text{Sn-Ir}_2\text{Te-Ir}$. Изотермическая линия при 750 К отвечает началу совместной кристаллизации SnTe и Ir_2Te . В этой части разреза кристаллизация закан-

чивается в точке тройной эвтектики при 430 К. Со стороны Pb кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики при 370 К. Максимуму на разрезе отвечает 900 К и 34 % SnTe . Растворимость Pb в SnTe составляет 1,5 % [68].

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Pb-Te представлена на рис. 8.21 [69]. В этой же работе приведено изотермическое сечение указанной системы при 300 К. Согласно [70] в тройной системе Sn-Pb-Te образуется соединение $\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$, плавящееся при 643 К и имеющее плотность 7,81 г/см³.

Исходные образцы отжигали при 410 К в течение 150 ч (при содержании 40-100 % SnTe) или при 350 К в течение 200 ч (при содержании 1,5-35 % SnTe) [68]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности и термоЭДС [68-70].



Р и с. 8.21. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Pb-Te [69]

Система SnTe-PbSbTe_2

Диаграмма состояния системы SnTe-PbSbTe_2 эвтектического типа [71]. Эвтектика содержит 90 % ($0,5\text{PbSbTe}_2$) и кристаллизуется при 738 К. Природа термических эффектов при 677 К не установлена. Твердые растворы $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_{x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{Te}$ имеют кубическую структуру в интервале $0 < x < 0,42$ и ромбоэдрическую при $0,75 < x < 1,0$. Система исследована методами ДТА и РФА [71].

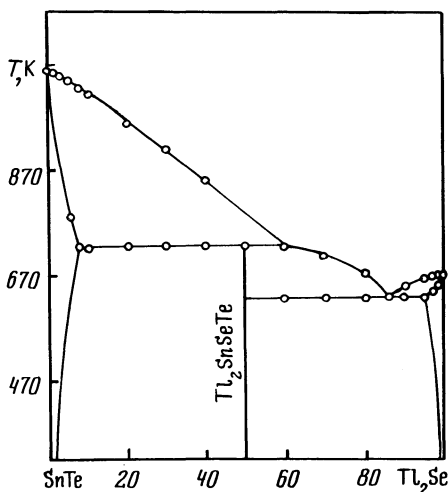
Система $\text{SnTe}-\text{TlBiTe}_2$

В системе образуются ограниченные твердые растворы, имеющие кубическую структуру в интервале 44-100 % SnTe и ромбоэдрическую в интервале 0-21 % SnTe [71].

Система $\text{SnTe}-\text{Tl}_2\text{Se}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{Tl}_2\text{Se}$ представлена на рис. 8.22 [53]. Эвтектика содержит 86 % Tl_2Se и кристаллизуется при 623 К. В системе образуется соединение SnTl_2SeTe , плавящееся инконгруэнтно при 723 К. Растворимость Tl_2Se в SnTe при 670 К составляет 5 %, а при комнатной температуре - 2 %, а растворимость SnTe в Tl_2Se при эвтектической температуре достигает 5 % и при комнатной - 1 %.

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [53].



Р и с. 8.22. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{Tl}_2\text{Se}$ [53]

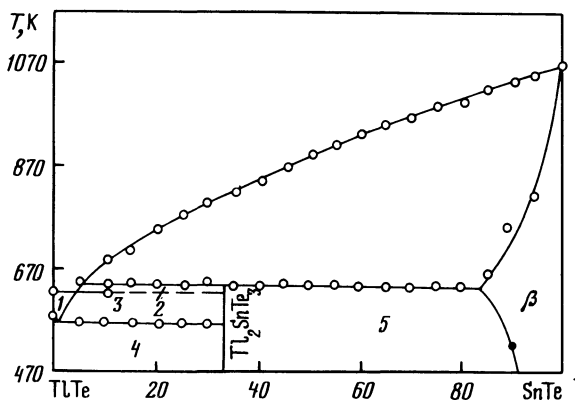
Система $\text{SnTe}-\text{TlTe}$

Система $\text{SnTe}-\text{TlTe}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Sn}-\text{Tl}-\text{Te}$ (рис. 8.23) в связи с инконгруэнтным плавлением TlTe [69]. При 643 К в системе образуется инконгруэнтно плавящееся соединение Tl_2SnTe_3 .

Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости [69].

Система $\text{SnTe}-\text{Tl}_2\text{Te}$

В системе $\text{SnTe}-\text{Tl}_2\text{Te}$ образуется соединение Tl_4SnTe_3 , плавящееся конгруэнтно при 828 К и кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,98 \text{ \AA}$, $c = 12,41 \text{ \AA}$ [69] ($a = 8,836 \text{ \AA}$, $c = 13,052 \text{ \AA}$ [72]; $a = 8,830 \text{ \AA}$, $c = 13,023 \text{ \AA}$ [73]) и плотностью $8,60 \text{ г/см}^3$ [72]. Эвтектика в системе кристаллизуется при 778 К [69].



Р и с. 8.23. Политермическое сечение SnTe-IrTe [69]

1 - ж+ δ -Ir₅Te₃; 2 - ж+Ir₂SnTe₃; 3 - ж+Ir₂SnTe₃+ δ -Ir₅Te₃; 4 - IrTe+Ir₂SnTe₃; 5 - Ir₂SnTe₃+ β ; 6 - ДТА, 7 - РФА

Образцы, содержащие до 7 % SnTe, характеризуются невариантным равновесием при 573 К и содержат три фазы: Ir₂Te, Ir и δ (твёрдый раствор на основе Ir₅Te₃), а в интервале 7-12 % SnTe образцы состоят из δ -фазы и твёрдого раствора на основе Ir.

Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением микротвёрдости [69].

Система SnTe-Ir₂Te₃

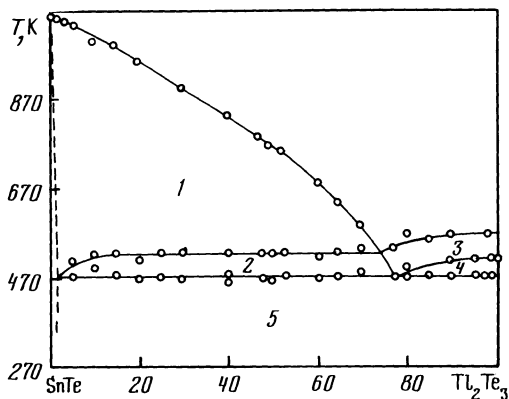
Система SnTe-Ir₂Te₃ является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Ir-Te (рис. 8.24) [74]. Термические эффекты при 523 К соответствуют началу совместной кристаллизации SnTe и IrTe. При взаимодействии IrTe с жидкостью образуется Ir₂Te₃. Затвердевание сплавов этого разреза происходит при температуре тройной перитектики (473 К). Область твёрдых растворов на основе SnTe не превышает 1 %.

Исходные образцы отжигали при 430 К в течение 400 ч. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвёрдости и термоЭДС [74].

Система SnTe-Ir₅Te₃

Система SnTe-Ir₅Te₃ является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Ir-Te [69]. Термические эффекты при 773 К соответствуют кристаллизации эвтектики δ +SnTe, а при 643 и 568 К - четырехфазным перитектическим реакциям с образованием соответственно Ir₂SnTe₃ и IrTe.

Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением микротвёрдости [69].



Р и с. 8.24. Политермическое сечение $\text{SnTe}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$ [74]

1 - $\text{ж}+\alpha$; 2 - $\text{ж}+\alpha+\text{TlTe}$; 3 - $\text{ж}+\text{TlTe}$; 4 - $\text{ж}+\text{TlTe}+\text{Tl}_2\text{Te}_3$; 5 - $\alpha+\text{Tl}_2\text{Te}_3$

Системы $\text{SnTe}-\text{LnTe}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)

Растворимость LnTe ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в SnTe составляет 4-10 % [75, 76].

Исходные образцы отжигали при 770-870 К в течение 500-700 ч [75] (при $T = 2/3 T_{\text{пл}}$ в течение 50-100 ч [76]).

Системы исследованы методами ДТА, РФА, МСА и рентгеноспектрального анализа, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [75, 76].

Система $\text{SnTe}-\text{UTe}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{UTe}$ эвтектического типа [77]. Эвтектика кристаллизуется при 1048 К. Температура солидуса со стороны SnTe сначала увеличивается до 1078 К при 4,3 % UTe , а затем уменьшается. Растворимость UTe в SnTe при 920 К составляет 6,3 %, а при 720 К - 6,1 %.

Исходные образцы отжигали при 920 и 720 К в течение соответственно 3 и 72 ч. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости [77].

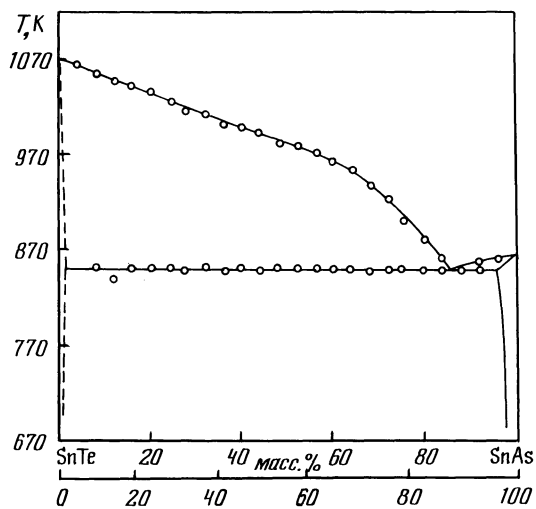
Система $\text{SnTe}-\text{SnAs}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{SnAs}$ (рис. 8.25) эвтектического типа [78, 79]. Эвтектика содержит 89,1 % SnAs (86,5 мас.% SnAs и кристаллизуется при 853 К. Растворимость SnTe в SnAs при 820 К не превышает 3,6 % (4,5 мас.%) (максимальная растворимость достигает 1 % [79], 3,6 % [80, 81]), а растворимость SnAs в SnTe составляет 1,3 % (1 мас. %) [78] (1,3 % [80, 81]; менее 1 % [79]).

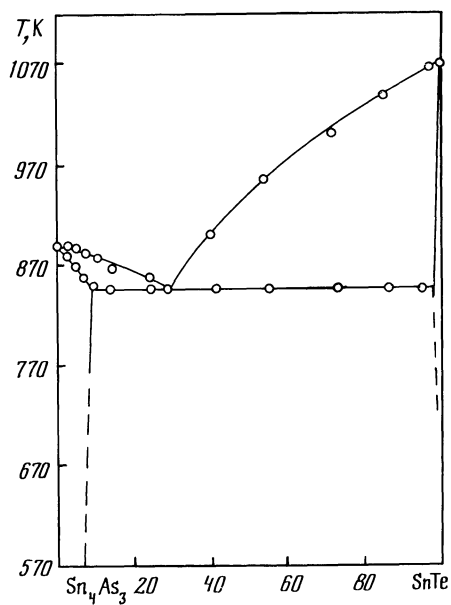
Исходные образцы отжигали при 790 К в течение 720 ч [79]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [78, 79].

Система $\text{SnTe}-\text{Sn}_4\text{As}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{Sn}_4\text{As}_3$ (рис. 8.26) эвтектического типа [79, 80]. Эвтектика содержит 28,9 % SnTe (12,5 мас.% SnTe) и крис-



Р и с. 8.25. Диаграмма состояния системы SnTe-SnAs [78]



Р и с. 8.26. Диаграмма состояния системы SnTe-Sn₄As₃ [79]

таллизуется при 848-849,5 К. Растворимость SnTe в Sn_4As_3 при эвтектической температуре достигает 8 % [79] (2,8 % [78,80]), а растворимость Sn_4As_3 в SnTe составляет 0,4 % [78-80].

Исходные образцы отжигали при 790 К в течение 720 ч [79]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [79,80].

Система SnTe-SnSb

Система SnTe-SnSb является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Sb-Te , пересекающим поля первичной кристаллизации Sb и SnTe [82]. Со стороны SnSb при температурах ниже 698 К протекает перитектическая реакция образования SnSb . В области первичной кристаллизации SnTe по вторичной реакции выделяется эвтектика SnTe+Sb , а в области, примыкающей к твердому раствору на основе SnTe , - эвтектика SnTe+SnSb . При 693 К в системе протекает невариантная реакция $\text{ж} + \text{Sb} \rightleftharpoons \text{SnSb+SnTe}$. Кристаллизация сплавов заканчивается образованием двухфазной области SnTe+SnSb . При 585 К в небольшом температурном интервале наблюдается полиморфное превращение твердых растворов на основе SnSb . Растворимость SnSb в SnTe несколько больше 1 %.

Исходные образцы отжигали при 590, 690 и 770 К в течение приблизительно-но трех месяцев. Система исследована методами ДТА и РФА [82].

Система SnTe-SnCl_2

Диаграмма состояния системы SnTe-SnCl_2 эвтектического типа с монотектическим превращением [83]. Эвтектика содержит 1 % SnTe и кристаллизуется при 519 К. Согласно [84] при 870 К в расплавленном SnCl_2 растворяется 2,3 % SnTe .

По данным [85] в тройной системе Sn-Cl-Te образуется соединение $\text{Sn}_4\text{Cl}_{12}\text{Te}_7$ с пикнометрической плотностью 6,15 г/см³. Оно не растворимо в воде, HCl , H_2SO_4 и толуоле, но медленно растворяется в HNO_3 , при нагревании взаимодействует со щелочами.

Исходные образцы отжигали при 470-570 К в течение 750 ч [83]. Соединение $\text{Sn}_4\text{Cl}_{12}\text{Te}_7$ получали взаимодействием SnCl_2 с Te при 750 К в течение 20 ч [85]. Система исследована методом ДТА [83].

Система SnTe-SnBr_2

Диаграмма состояния системы SnTe-SnBr_2 эвтектического типа с монотектическим превращением [83]. Эвтектика содержит 3 % SnTe и кристаллизуется при 500 К. Исходные образцы отжигали при 470-570 К в течение 750 ч. Система исследована методом ДТА [83].

Система SnTe-SnI_2

Диаграмма состояния системы SnTe-SnI_2 эвтектического типа с монотектическим превращением [83]. Эвтектика содержит 5 % SnTe и кристаллизуется при 582 К. Согласно [84] при 870 К в расплавленном SnI_2 растворяется 26,2 % SnTe .

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-I-Te построена в [86]. Соединения SnTeI_6 [87] в системе не обнаружено [86].

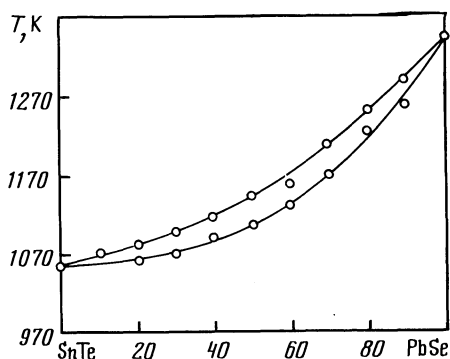
Исходные образцы отжигали при 470-570 К в течение 750 ч [83]. Система исследована методами ДТА и РФА [83,86].

Система SnTe-PbSe

Диаграмма состояния системы SnTe-PbSe (рис. 8.27) принадлежит к типу I по классификации Розебома [88,89]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа NaCl [88-91]. Параметр элементарной ячейки твердых растворов в зависимости от состава изменяется с положительным отклонением от правила Вегарда [90]. Образцы, содержащие 80 и 90 % PbSe, неравновесны даже после дополнительного отжига при 1020 К в течение 100 ч [88].

В паровой фазе обнаружены молекулы PbSe, PbTe, SnSe и SnTe, что свидетельствует о протекании в указанных условиях обменного химического взаимодействия [92].

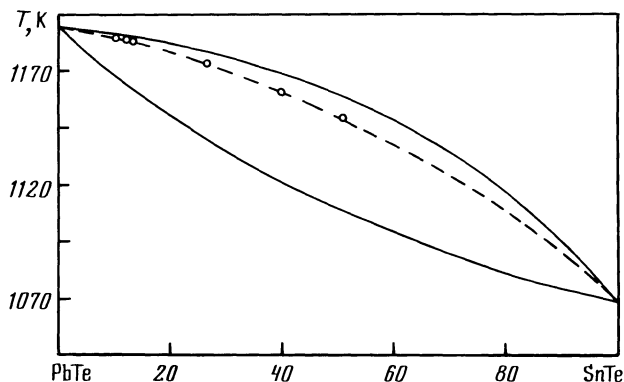
Исходные образцы отжигали при 900-920 К в течение 100-200 ч [88] (при 970-1070 К в течение 350 ч [89]; при 900 и 970 К в течение 14 дней; при 790 и 930 К в течение 70 ч [91]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [88,89], а также масс-спектральным анализом [92].



Р и с. 8.27. Диаграмма состояния системы SnTe-PbSe [88]

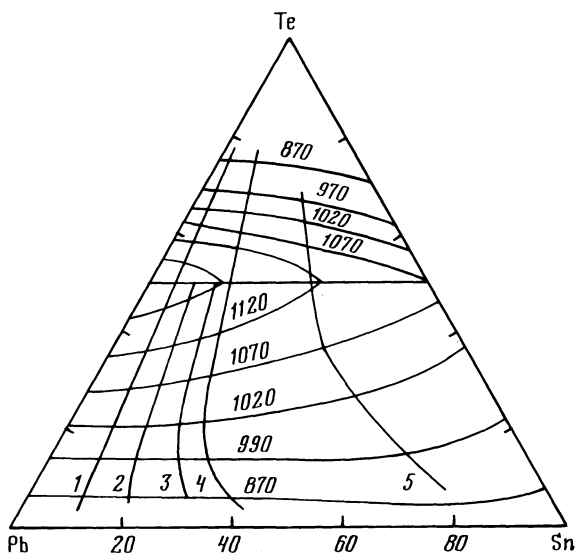
Система SnTe-PbTe

Диаграмма состояния системы SnTe-PbTe (рис. 8.28) принадлежит к типу I по классификации Розебома [93-95]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа NaCl [90,93-98]. Параметр элементарной ячейки твердых растворов в зависимости от состава изменяется согласно правилу Вегарда [97,98] (наблюдается небольшое положительное отклонение от правила Вегарда [94,96]).



Р и с. 8.28. Диаграмма состояния системы SnTe-PbTe [93,95]

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Pb-Te (рис. 8.29) построена в результате изучения многочисленных полтермических сечений [99-III]. На рис. 8.29 нанесены линии изоконцентрат солидуса [I08] (изомолярности [I0I], изосолидуса [99, I03, I04], соединяющие точки поверхности ликвидуса, находящиеся в равновесии с твердой фазой с одинаковым содержанием олова. При малых концентрациях Te эти линии резко загибаются в сторону увеличения содержания олова [99].

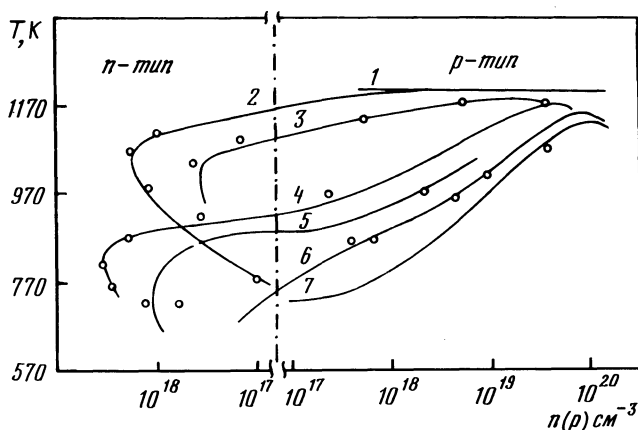


Р и с. 8.29. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Pb-Te [I0I]

I - $x = 0,06$; 2 - $x = 0,10$; 3 - $x = 0,14$;
4 - $x = 0,18$; 5 - $x = 0,50$

Линия солидуса твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ со стороны избытка металлов до сечения SnTe-PbTe представлены на рис. 8.30 [II2]. Область гомогенности твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ при увеличении содержания Sn смещается в сторону избытка Te, и при некоторой концентрации Sn разрез PbTe-SnTe выходит за пределы области гомогенности [99]. Ширина области гомогенности при 870 К в образцах состава $\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Te}$ находится в интервале 50,007-50,11 % Te, а в образцах $\text{Sn}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}\text{Te}$ - в интервале 50,035-50,3 % Te [II3]. При 770 К область гомогенности по разрезу $\text{Sn}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{Te}$ находится в пределах 50-50,3 % Te [IO2].

На концентрационной зависимости микротвердости в интервале 1,5-5 % SnTe обнаружены аномалии, которые объясняются проявлением межпримесного взаимодействия в твердых растворах при увеличивающемся содержании примесей [II4].



Р и с.8.30. Линии солидуса твердых растворов

$\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ / II2 /

1 - ликвидус; 2-7 - солидус: 2 - $x = 0$, 3 - $x = 0,1$, 4 - $x = 0,13$, 5 - $x = 0,17$, 6 - $x = 0,2$, 7 - $x = 0,26$

Координаты поверхности солидуса твердых растворов системы PbTe-SnTe приведены в работах [II5, II6].

В системе SnTe-PbTe при 926 К значительные отклонения от закона Рауля наблюдаются только в интервале концентраций 70-90 % PbTe [II7].

Твердые растворы $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ являются известными узкозонными материалами с инвертированной зонной структурой [II8]. Увеличение содержания SnTe приводит к уменьшению E_g и инверсии зон при составе $x \approx 0,35$ при 12 К и $x \approx 0,62$ при 300 К.

Исходные образцы отжигали при 620 и 770 К в атмосфере аргона в течение 4,5 месяцев [IO2] (при 870 К в течение 500 ч [II3]; при 970 К в течение 21 дня [90]; при 870 К в течение 100 ч [96]). Монокристаллы

твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ получали методом Бриджмена [102,112], методом Чохральского под избыточным давлением аргона $6,86 \cdot 10^4$ Па [119] и перекристаллизацией через газовую фазу [120].

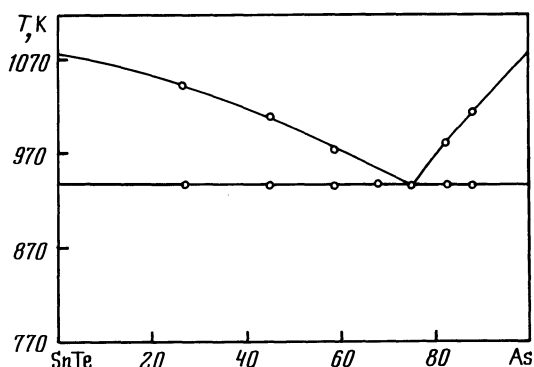
Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и локального рентгеноспектрального анализа, а также измерениями микротвердости, электропроводности, термоЭДС, эффекта Холла и давления пара [94, 96-108, 110, 112, 113, 117, 119]. Температуру кристаллизации определяли также путем визуального наблюдения за появлением первых кристаллов на поверхности жидкости [107,109]. Координаты некоторых точек поверхности ликвидуса системы Sn-Pb-Te определены методом жидкофазной эпитаксии [99,104]. Поверхность ликвидуса изучали также с применением симплекных решеток [106].

Система SnTe-P

В тройной системе Sn-P-Te образуется соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Te}_6$, плавящееся при 653 К и имеющее плотность $6,18 \text{ г/см}^3$ [70].

Система SnTe-As

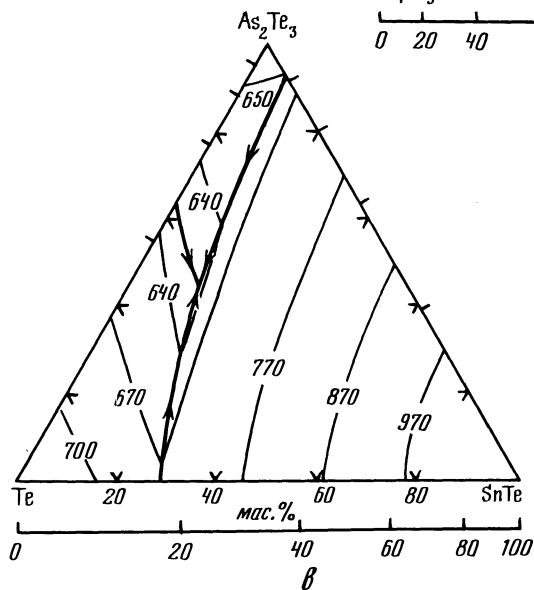
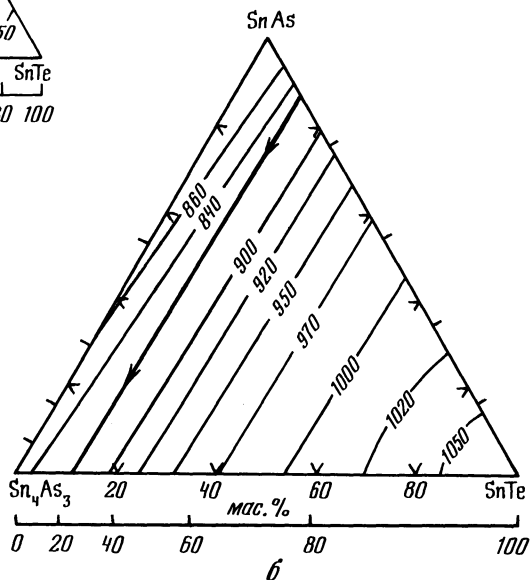
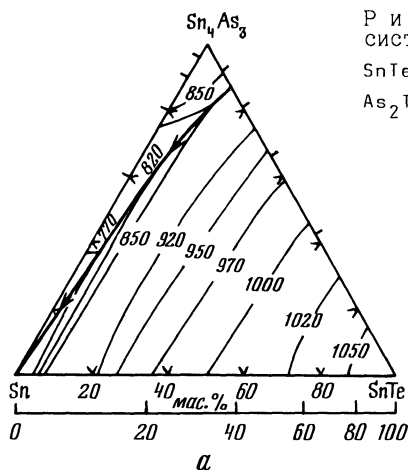
Диаграмма состояния системы SnTe-As (рис. 8.31) эвтектического типа [121]. Эвтектика содержит 74 % As и кристаллизуется при 1079 К. Взаимной растворимости исходных компонентов не обнаружено [121,122].



Р и с. 8.31. Диаграмма состояния системы SnTe-As [121]

Поверхности ликвидуса подсистем $\text{SnTe-Sn-Sn}_4\text{As}_3$, $\text{SnTe-SnAs-Sn}_4\text{As}_3$ и $\text{SnTe-As}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ (рис. 8.32), являющихся частью тройной системы Sn-As-Te , построены с помощью изучения шести политермических сечений в каждой из подсистем [80,81,123]. В подсистеме $\text{SnTe-Sn-Sn}_4\text{As}_3$ (рис. 8.32,а) тройная эвтектика практически вырождена со стороны Sn и кристаллизуется при 504,3 К [81]. В подсистеме $\text{SnTe-SnAs-Sn}_4\text{As}_3$ (рис. 8.32,б) кристаллизация всех сплавов заканчивается в тройной эвтектике, которая кристаллизуется при 849,5 К и практически совпадает с бинарной эвтектикой в системе $\text{SnTe-Sn}_4\text{As}_3$ [80,81]. В подсистеме $\text{SnTe-As}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ (рис. 8.32,в) тройная эвтектика содержит 70,2% Te, 12,2 % SnTe и 17,6 % As_2Te_3 (42 мас.% Te, 14 мас.% SnTe и 44 мас.% As_2Te_3) и кристаллизуется при 631 К [123]. На поверхности ликвидуса указанных подсистем большую часть за-

Р и с. 8.32. Поверхности ликвидуса систем $\text{SnTe-Sn-Sn}_4\text{As}$ (а) [81], $\text{SnTe-SnAs-Sn}_4\text{As}_3$ (б) [80] и $\text{SnTe-As}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ [123]



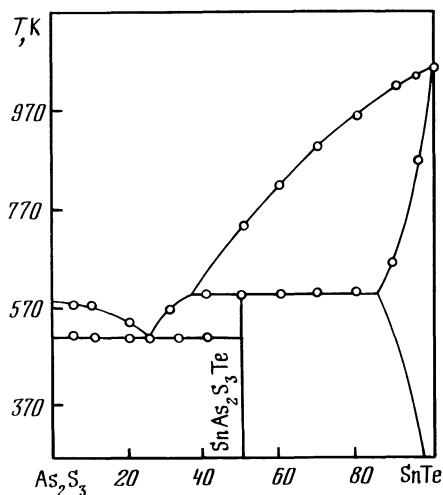
нимает поле первичной кристаллизации SnTe . Тройных соединений в системе Sn-As-Te не обнаружено [79-81, 123].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА / 79-81, 121, 123].

Система $\text{SnTe-As}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-As}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 8.33 [124]. В системе образуется соединение $\text{SnAs}_2\text{S}_3\text{Te}$, плавящееся инконгруэнтно при 608 К. Эвтектика содержит 25 % и кристаллизуется при 513 К. При медленном охлаждении сплавов область стеклообразования на основе As_2S_3 простирается до 15 % SnTe . Растворимость As_2S_3 в SnTe при 370, 470 и 520 К составляет соответственно 5, 8 и 10 %. Твердые растворы на основе As_2S_3 не обнаружены.

Исходные образцы отжигали при 470 К в течение 780 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [124].



Р и с. 8.33. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-As}_2\text{S}_3$ [124]

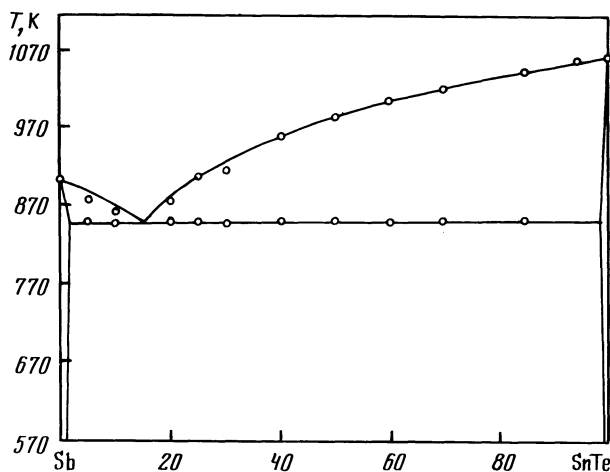
Система $\text{SnTe-As}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-As}_2\text{Te}_3$ эвтектического типа [125]. Эвтектика содержит 15,5 % (7,8 мас.%) SnTe и кристаллизуется при 651 К. При эвтектической температуре растворимость SnTe в As_2Te_3 достигает 2 % (6 мас.%), а растворимость As_2Te_3 в SnTe не превышает 0,25 % (0,5 мас.%).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [125].

Система SnTe-Sb

Диаграмма состояния системы SnTe-Sb (рис. 8.34) эвтектического типа [82, 126]. Эвтектика содержит 15 % SnTe и кристаллизуется при 850 К. Растворимость SnTe в Sb при 820 К составляет 1,5 % (3 % при 800 К).

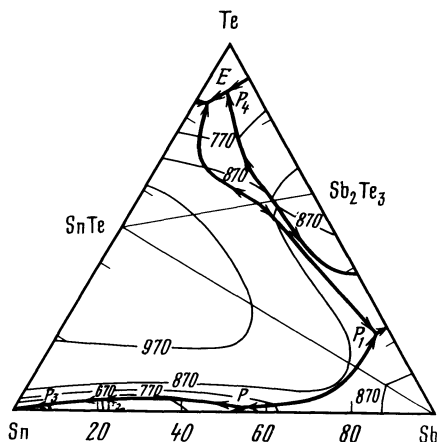


Р и с. 8.34. Диаграмма состояния системы SnTe-Sb [82]

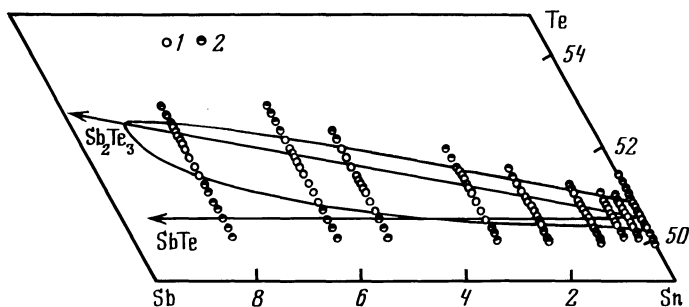
[126], 13 % [122]), а растворимость Sb в SnTe при 820 К находится в интервале 1-3 % [82] (10 % при 800 К и 1,8 % при 1050 К [126]. При содержании 5, 10 и 20 % SnTe на кривых охлаждения наблюдались не большие термические эффекты при 824 К, которые обусловлены наличием тектики в системе Sb_2Te_3 -Sb и объясняются неравновесностью образцов [126].

Большую часть поверхности ликвидуса тройной системы Sn-Sb-Te (рис. 8.35) занимает поле первичной кристаллизации SnTe [127].

Область твердых растворов на основе SnTe в тройной системе Sn-Sb-Te (рис. 8.36) ориентирована вдоль разреза SnTe- Sb_2Te_3 [128]. Установлено, что растворимость Sb в SnTe линейно возрастает с ростом кон-



Р и с. 8.35. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Sb-Te [127]



Р и с. 8.36. Область твердых растворов на основе SnTe в тройной системе Sn-Sb-Te при 820 К [I28]

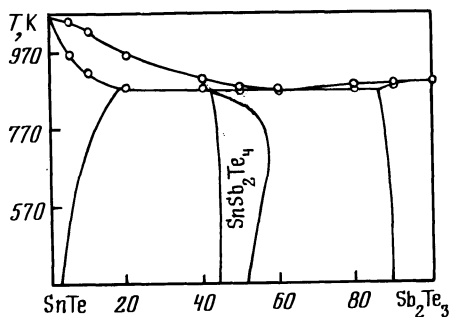
I - одно- и 2 - двухфазные образцы

рации катионных вакансий [I29]. Частичное замещение (до 1 %) атомов Sn сурьмой приводит к увеличению равновесной концентрации вакансий в монокристалле олова.

Исходные образцы отжигали при 820 К в течение приблизительно трех месяцев [82] (при 800 К в течение 21 дня [I26]; при 770 К в течение 300 ч [I29]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [82, I22, I26, I28].

Система $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. 8.37 [I27, I30, I31]. В системе образуется соединение SnSb_2Te_4 , плавящееся инконгруэнтно при 876 К [I30, I31] и кристаллизующееся в гексагональной [I33] (тетрагональной [I34, I35]) структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,31 \text{ \AA}$, $c = 41,70 \text{ \AA}$ [I33] ($a = 4,294 \text{ \AA}$, $c = 41,548 \text{ \AA}$ [I34, I35]) и пикнометрической плотностью $6,34 \text{ г/см}^3$ [I34, I35]. Эвтектика содержит 42 % (78 мас.%) Sb_2Te_3 и кристаллизуется при 865 К [I30, I31].



Р и с. 8.37. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ [I27]

Растворимость Sb_2Te_3 в SnTe при 820 К не превышает 10 % [I36] (9 % (20 мас.%) при 770 К [I30, I31]).

Исходные образцы отжигали при 670 и 770 К в течение 500 ч [I30, I31] (при 720-770 К в течение 30-50 ч [I35]; при 820 К в течение 400 ч [I36]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [I30-I32, I36].

Система SnTe-BiSe

Растворимость SnTe в BiSe при 720 К и 770 К составляет соответственно 19 и 22% [I37]. Исходные образцы отжигали при 520 и 720 К в течение соответственно 10 и 30 сут и исследовали методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости [I37].

Система SnTe-BiTe

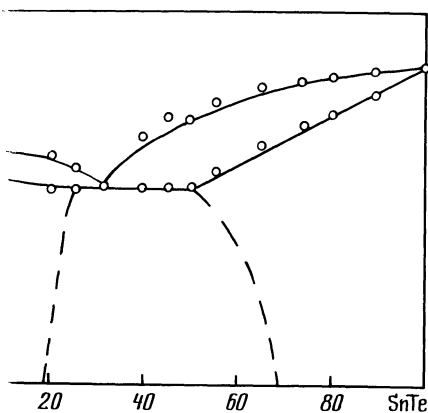
Диаграмма состояния системы SnTe-BiTe (рис. 8.38) эвтектического типа [I38, I39]. Эвтектика содержит 30 % SnTe и кристаллизуется при 783 К. Растворимость SnTe в BiTe составляет 25 %, а BiTe в SnTe - 28 %. Твердые растворы на основе BiTe характеризуются проводимостью n-типа, а на основе SnTe - p-типа. Параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе исходных компонентов изменяются согласно правилу Вегарда.

Область твердых растворов на основе SnTe в тройной системе Sn-Bi-Te (рис. 8.39) ориентирована вдоль разреза $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ [I40]. Исходные образцы отжигали при 550 К в течение 300 ч [I38, I39]. Система исследована методом ДТА, РФА и МСА [I38-I40].

Система $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$

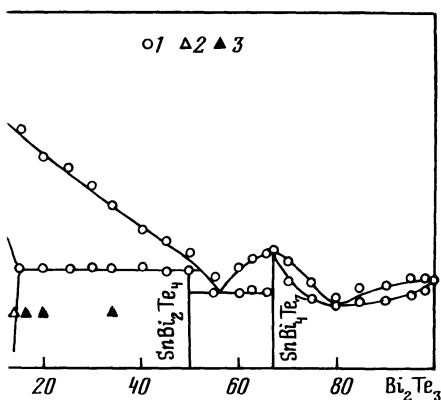
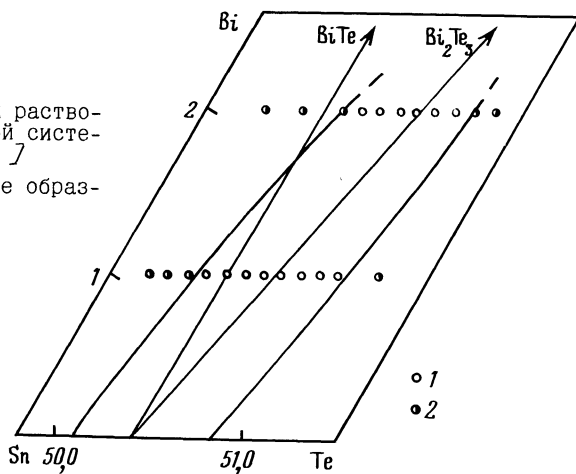
Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. 8.40 [I41]. Эвтектика содержит 57 % Bi_2Te_3 и кристаллизуется при 843 К. В системе образуются два соединения: SnBi_2Te_4 , плавящееся incongruently при 869 К [I41] (878 К [I42]) и кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,411 \text{ \AA}$, $c = 41,511 \text{ \AA}$ и пикнометрической плотностью $7,36 \text{ г/см}^3$ [I34, I35] и SnBi_4Te_7 , плавящееся congruently при 888 К [I41] и кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами $a = 4,398 \text{ \AA}$, $c = 41,493 \text{ \AA}$ и пикнометрической плотностью $7,67 \text{ г/см}^3$ [I34, I35]. Соединение SnBi_4Te_7 имеет проводимость n-типа и достаточно большую величину электропроводности, а SnBi_2Te_4 обладает меньшей электропроводностью; при низких температурах имеет проводимость p-типа, а при высоких становится полупроводником n-типа [I43].

Растворимость Bi_2Te_3 в SnTe достигает 14 % [I41] (15% при 880 К и 12 % при 720 К [I42]), а со стороны Bi_2Te_3 образуются непрерывные твердые растворы до соединения SnBi_4Te_7 с минимумом при 18 % SnTe и 852 К [I42] (15 % SnTe и 854 К [I44]).



Р и с. 8.38. Диаграмма состояния системы SnTe-BiTe [139]

8.39. Область твердых растворов SnTe в тройной системе Sn-Bi-Te при 820 К [140]
1 - однофазные образцы, 2 - двухфазные образцы



Р и с. 8.40. Диаграмма состояния системы SnTe-Bi₂Te₃ [141]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двухфазные образцы

Согласно [I32] в системе образуется соединение приблизительного состава $3\text{SnTe} \cdot 2\text{Bi}_2\text{Te}_3$, плавящееся инконгруэнтно при 868 К и образующее эвтектику с Bi_2Te_3 при 843 К.

Исходные образцы отжигали при 770 и 820 К в течение 2000 ч [I41] (при 720 К в течение 920 ч [I42]; при 720-770 К в течение 30-50 ч [I34, I35]). Соединения SnBi_2Te_4 и SnBi_4Te_7 синтезировали из элементарных веществ при 1070-1120 К [I34, I35]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерениями электропроводности и термоЭДС [I32, I41, I42, I44].

Система SnTe-Nb

Отжиг образцов, содержащих 50 % Nb, при 1370 К в течение 15 ч приводит к обменному взаимодействию исходных компонентов, однако фазовый состав образующихся продуктов не установлен [7].

Система SnTe-Ta

Отжиг образцов, содержащих 25, 33,3 и 50 % Ta, при 1220 К в течение 1000 ч приводит к обменному взаимодействию исходных компонентов с образованием олова и различных теллуридов тантала [7].

Система SnTe-O₂

В тройной системе Sn-O-Te обнаружены соединения SnTe_3O_8 [I45] и $\text{Sn}_5\text{Te}_3\text{O}_7$ [I46]. Соединение $\text{Sn}_5\text{Te}_3\text{O}_7$ синтезировали путем сплавления SnO и Te при 870 К. Оно представляет собой черный порошок плотностью 7,34 г/см³, не растворимый в воде, минеральных кислотах, щелочах и органических растворителях [I46]. Растирание SnTe на воздухе в агатовой ступке приводит к образованию SnO_2 [I47].

Система исследована методами РФА и ядерного гамма-резонанса [I45, I47].

Система SnTe-CrTe

Растворимость CrTe в SnTe при 500 К составляет 2 % и увеличивается до 3,5 % при 1000 К [I48]. Исходные образцы отжигали при 500, 800 и 1000 К в течение соответственно 278, 192 и 192 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I48].

Система SnTe-Cr₃Te₄

Растворимость SnTe в Cr_3Te_4 при 500 и 1000 К составляет соответственно 0,5 и 1 % [I49]. Исходные образцы отжигали при 500, 800 и 1000 К в течение соответственно 278, 192 и 192 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I49].

Система SnTe-Mo

Отжиг образцов, содержащих 20 и 33,3 % Mo, при 1140 К в течение 21 ч приводит к образованию новой фазы, состав которой не установлен и которая не образуется при отжиге при 1370 К в течение 15 ч [7].

Система SnTe-W

Отжиг образцов, содержащих 20 % W, при 1270 К в течение 16,5 ч не приводит к появлению новых фаз, что указывает на квазибинарность системы [7].

Система SnTe-Br₂

Взаимодействие SnTe с жидким Br₂ при 273 и 293 К происходит с большим выделением тепла [87]. Взаимодействие брома идет медленно и ускоряется при повышении температуры. В результате взаимодействия SnTe с Br₂ образуются SnBr₄ и TeBr₄. При взаимодействии SnTe со спиртовым раствором Br₂ образуется двойная соль SnBr₄·TeBr₄.

Бромирование жидким бромом вели при 273 и 293 К, а парами брома при 313 К. Система исследована методами ДТА, РФА и ХА, а также измерением плотности и ИК-спектров поглощения [87].

Система SnTe-I₂

Взаимодействие SnTe с I₂ в вакууме при 323 К приводит к образованию SnI₄, причем если исходные вещества взять в соотношении 1:1, то в продуктах реакции остаются SnTe и Te [87]. При взаимодействии SnTe со спиртовым раствором I₂ образуется соединение SnTeI₆·nH₂O (плотность 4,54 г/см³), которое следует считать двойной солью SnI₂·TeI₄·nH₂O.

Система исследована методами ДТА, РФА и ХА, а также измерением плотности и ИК-спектров поглощения [87].

Система SnTe-Mn

Отжиг образцов, содержащих 50 % Mn, при 1370 К в течение 15 ч приводит к полному обменному взаимодействию с образованием Sn и MnTe [7].

Система SnTe-MnTe

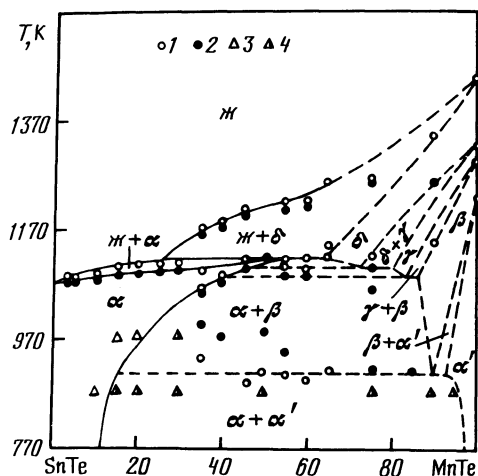
Диаграмма состояния системы SnTe-MnTe (рис. 8.41) перитектического типа [150]. Твердые растворы на основе SnTe образуются по перитектической реакции при 1108 К на основе взаимодействия высокотемпературной модификации MnTe (δ) и жидкости. Ниже линии солидуса имеется ряд термических эффектов, связанных с полиморфными превращениями MnTe. Растворимость SnTe в MnTe при 870 К не превышает 5 %.

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 100 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [150].

Система SnTe-Fe

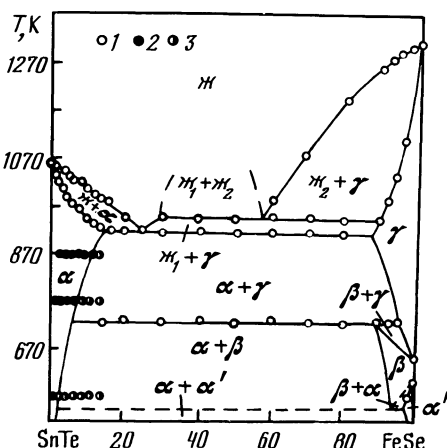
Диаграмма состояния системы SnTe-Fe эвтектического типа [7]. Эвтектика кристаллизуется при 1007 К. При взаимодействии SnTe и Fe новых фаз в системе не обнаружено [151, 152].

Исходные образцы отжигали при 720-970 К в течение 6-192 ч [151] (при 1030-1370 К в течение 15-45 ч [7]). Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости [7, 151, 152].



Р и с. 8.41. Диаграмма состояния системы SnTe-MnTe [150]

1 - охлаждение, 2 - нагревание, 3 - одно- и 4 - двухфазные образцы



Р и с. 8.42. Диаграмма состояния системы SnTe-FeSe [153]

1 - ДТА, 2 - одно и 3 - двухфазные образцы

Система SnTe-FeSe

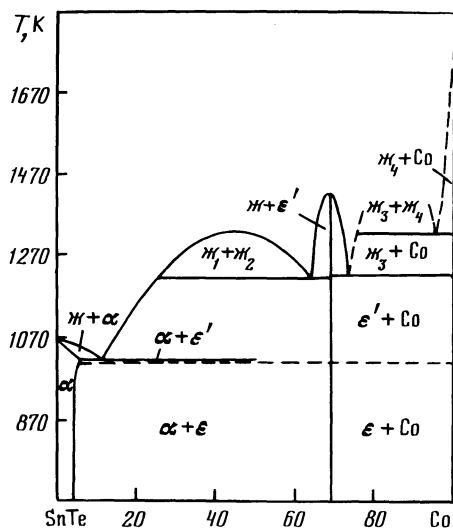
Диаграмма состояния системы SnTe-FeSe (рис. 8.42) эвтектического типа с монотектическим превращением [153]. Эвтектика содержит 25 % FeSe и кристаллизуется при 923 К. Расслаивание наблюдается в интервале 30-57 % FeSe при 953 К. При эвтектической температуре взаимная растворимость SnTe и FeSe составляет 10 %. При 423 К протекает эвтектоидное, а при 733 К - перитектоидное превращение твердых растворов на основе FeSe.

Исходные образцы отжигали при 570-670 К. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости [153].

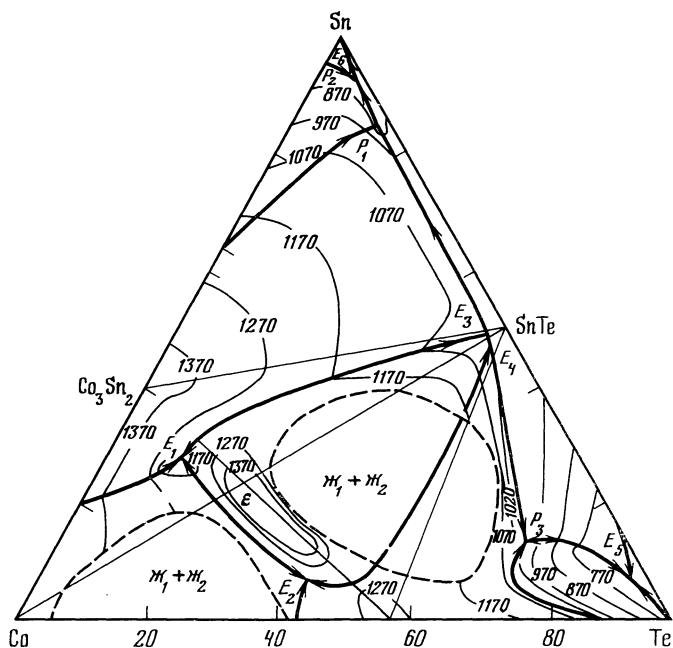
Система SnTe-Co

Диаграмма состояния системы SnTe-Co представлена на рис. 8.43 [154, 155]. В системе образуется соединение $\text{Sn}_4\text{Co}_9\text{Te}_4$ (ε-фаза), плавящееся конгруэнтно при 1420 К и имеющее полиморфное превращение при 1025 К. Эвтектики содержат 12 и 74 % Co и кристаллизуются соответственно при 1020 и 1230 К. В концентрационных интервалах 30-68 и 76-96 % Co наблюдается расслаивание в жидком состоянии, температура монотектических равновесий соответствует 1220 и 1320 К. Область растворов на основе SnTe достигает 5 %.

Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Co-Te (рис. 8.44) имеет 10 полей первичной кристаллизации фаз [155]. Три поля отвечают кристаллизации исходных компонентов, причем поле кристаллизации Sn вырождено. Самые большие поля соответствуют соединениям Co_3Sn_2 и ε-фаза. Нонвариантные равновесия в указанной системе представлены в табл. 8.1.



Р и с. 8.43. Диаграмма состояния системы SnTe-Co [154,155]



Р и с. 8.44. Поверхность ликвидуса тройной системы Sn-Co-Te [155]

Т а б л и ц а 8.1

Нонвариантные равновесия в тройной системе Sn-Co-Te [155]

Обозначение	T, К	Состав, % Co; Sn	Реакция
E ₁	1070	60,65; 28,14	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{Co}_3\text{Sn}_2 + \varepsilon$
E ₂	1120	52,1; 6,8	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{Co}_3\text{Te}_4 + \varepsilon$
E ₃	1020	3; 49	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{Sn}_2 + \text{SnTe} + \varepsilon$
E ₄	1010	4,3; 46	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{Te}_4 + \text{SnTe} + \varepsilon$
E ₅	650	2,3; 7,1	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CoTe}_2 + \text{SnTe} + \text{Te}$
E ₆	500	Вырождена	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CoSn}_2 + \text{SnTe} + \text{Sn}$
P ₁	840	2; 85,1	$\text{ж} + \text{Co}_3\text{Sn}_2 \rightleftharpoons \text{CoSn} + \text{SnTe}$
P ₂	640	1; 93	$\text{ж} + \text{CoSn} \rightleftharpoons \text{CoSn}_2 + \text{SnTe}$
P ₃	950	15,2; 13,8	$\text{ж} + \text{Co}_3\text{Te}_4 \rightleftharpoons \text{CoTe}_2 + \text{SnTe}$

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [154, 155].

Система SnTe-CoSn

Система SnTe-CoSn является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Co-Te [156]. Линии ликвидуса, характеризующие первичное выделение SnTe и Co_3Sn_2 , пересекаются при 6 % CoSn. Полная кристаллизация образцов происходит при 935 К. В конденсированном состоянии существуют две фазы: SnTe и CoSn. Взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 1 %.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [156].

Система SnTe-CoSn₂

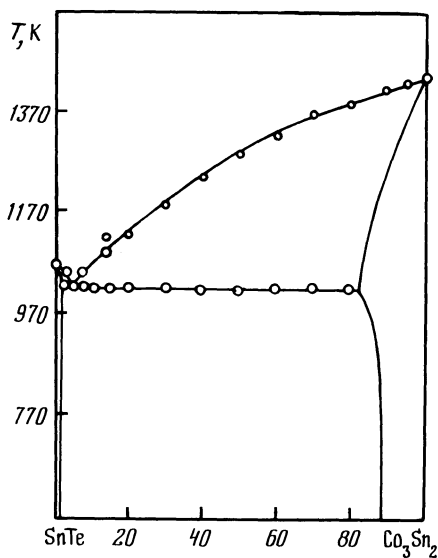
Система SnTe-CoSn₂ является неквазибинарным сечением тройной системы Sn-Co-Te [156]. В системе первично кристаллизуются SnTe и Co_3Sn_2 . На сечении имеется изотермическая линия при 830 К, соответствующая инконгруэнтному процессу $\text{ж} + \text{Co}_3\text{Sn}_2 \rightleftharpoons \text{CoSn}$, и при 625 К, обусловленная инконгруэнтным образованием CoSn_2 . Взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 1 %.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [156].

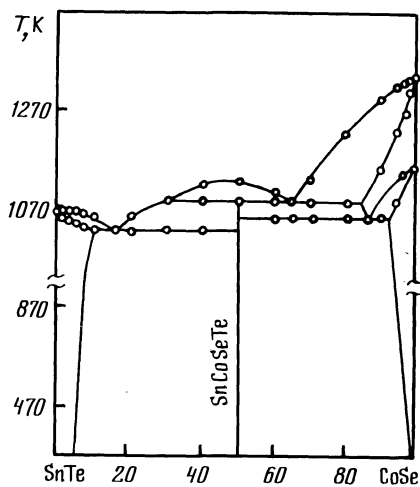
Система SnTe-Co₃Sn₂

Диаграмма состояния системы SnTe-Co₃Sn₂ (рис. 8.45) эвтектического типа [157]. Эвтектика содержит 5 % Co_3Sn_2 и кристаллизуется при 1023 К. При комнатной температуре растворимость Co_3Sn_2 в SnTe составляет 1 %, а SnTe в Co_3Sn_2 - 11 %.

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 100 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [157].



Р и с. 8.45. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{Co}_3\text{Sn}_2$ [157]



Р и с. 8.46. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{CoSe}$ [158]

Система $\text{SnTe}-\text{CoSe}$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-\text{CoSe}$ представлена на рис. 8.46 [158]. В системе образуется соединение SnCoTeSe , разлагающееся перитектически при 1088 К (температура монотектики). Эвтектика содержит 15,5 % CoSe и кристаллизуется при 1033 К.

Исходные образцы отжигали при температурах несколько ниже температуры солидуса в течение 300-500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [158].

Система $\text{SnTe}-\text{CoTe}$

Растворимость CoTe в SnTe при комнатной температуре достигает 10 %, а при 820 К - 12 % [159]. Параметр элементарной ячейки твердого раствора уменьшается до 6,225 Å при 8 % CoTe .

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [159].

Система $\text{SnTe}-\text{CoTe}_2$

Система $\text{SnTe}-\text{CoTe}_2$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Te}$ [160]. Со стороны CoTe_2 первично выделяется γ -фаза (твердый раствор на основе Co_3Te_4). В интервале 9-31,5 % Sn в системе имеет место расслаивание при 1173-1098 К. Ветви первичного выделения γ -фазы и SnTe пересекаются при 13 % Sn и 1003 К. Ниже этой изотермической линии находится область вторичного выделения, причем происходит инконгру-

энтное выделение α -фазы (твердый раствор на основе CoTe_2). Затвердевание заканчивается тройным невариантным перитектическим процессом при 3 % Sn и 908 К.

Исходные образцы отжигали при 850 К в течение 200 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [160].

Система $\text{SnTe-Co}_3\text{Te}_4$

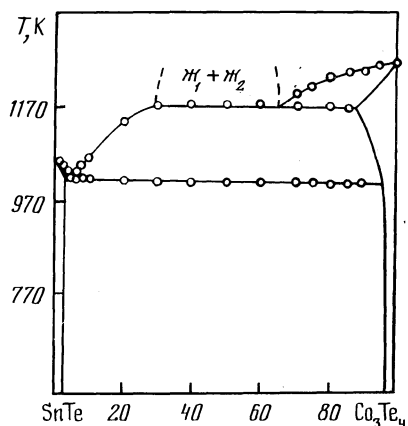
Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Co}_3\text{Te}_4$ (рис. 8.47) эвтектического типа с монотектическим превращением [157]. Эвтектика содержит 6 % Co_3Te_4 и кристаллизуется при 1023 К. В интервале 30-64 % Co_3Te_4 в системе наблюдается расслаивание с температурой монотектического равновесия 1183 К. Растворимость SnTe в Co_3Te_4 при 1183 К составляет 19 %, а при 770 и 970 К - 3 %, а растворимость Co_3Te_4 в SnTe при 770 и 970 К достигает 3 %.

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 100 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [157].

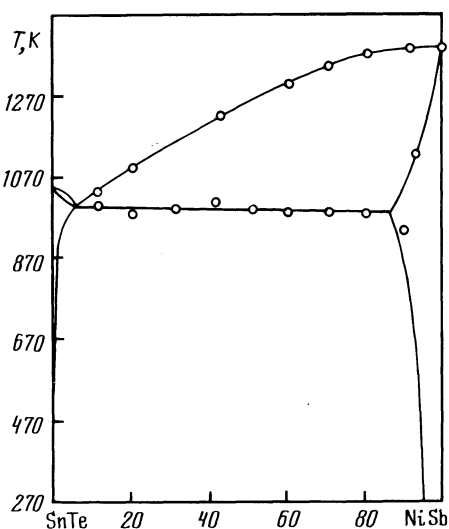
Система SnTe-Ni

При взаимодействии SnTe с Ni наблюдается образование NiTe и Ni_3Sn_2 [7,151], причем взаимодействие начинается при 740 К [152].

Исходные образцы отжигали при 720-970 К в течение 6-192 ч [151] (при 1370 К в течение 15 ч [7]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [7,151,152].



Р и с. 8.47. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Co}_3\text{Te}_4$ [157]



Р и с. 8.48. Диаграмма состояния системы SnTe-NiSb [161]

Система SnTe-NiSb

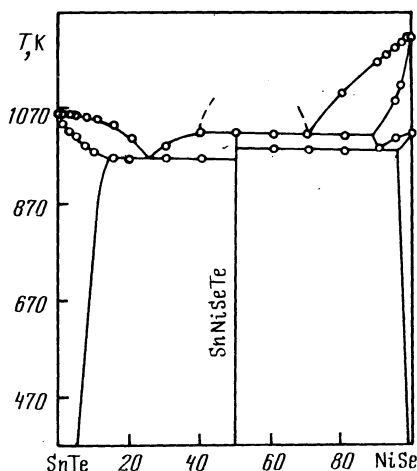
Диаграмма состояния системы SnTe-NiSb (рис. 8.48) эвтектического типа [161]. Вырожденная эвтектика содержит 6 % NiSb и кристаллизуется при 1013 К (согласно [152] SnTe начинает химически взаимодействовать с NiSb при 1030 К). Растворимость SnTe в NiSb достигает 7 %, а со стороны SnTe заметной растворимости не обнаружено. Твердые растворы на основе NiSb являются полупроводниками p-типа [161].

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 500 ч [161]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [152,161].

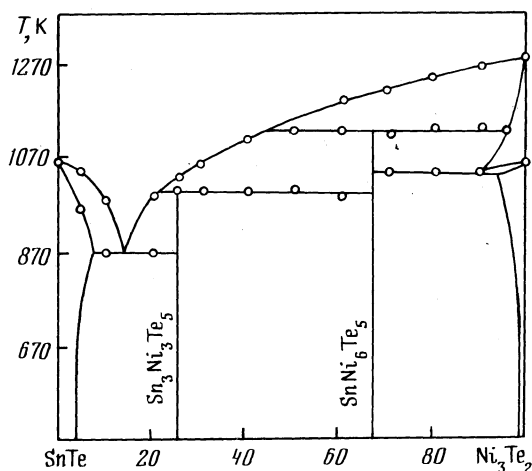
Система SnTe-NiSe

Диаграмма состояния системы SnTe-NiSe представлена на рис. 8.49 [158]. В системе образуется соединение SnNi_3Te_5 , плавящееся инконгруэнтно при 1023 К (температура монотектики). В области концентраций 39-70 % NiSe в системе имеется область расслаивания. Эвтектика содержит 25 % NiSe и кристаллизуется при 973 К.

Исходные образцы отжигали при температурах несколько ниже температуры солидуса в течение 300-500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [158].



Р и с. 8.49. Диаграмма состояния системы SnTe-NiSe [158]



Р и с. 8.50. Диаграмма состояния системы SnTe-Ni₃Te₂ [162]

Система SnTe-Ni₃Te₂

Диаграмма состояния системы SnTe-Ni₃Te₂ представлена на рис. 8.50 [162]. В системе образуются соединения Ni_6SnTe_5 и $\text{Ni}_3\text{Sn}_3\text{Te}_5$, плавящиеся инконгруэнтно при 1140 и 1000 К соответственно. Эвтектика содержит

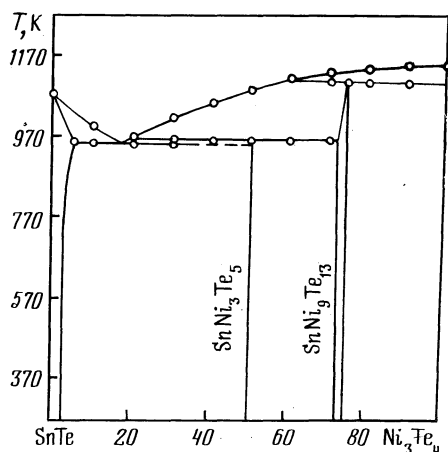
14 % Ni_3Te_2 и кристаллизуется при 870 К. При комнатной температуре растворимость SnTe в Ni_3Te_2 составляет 2 %, а Ni_3Te_2 в SnTe - 4 %.

Исходные образцы отжигали при 820 К в течение 150 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [162].

Система $\text{SnTe-Ni}_3\text{Te}_4$

Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Ni}_3\text{Te}_4$ представлена на рис. 8.51 [163]. В системе образуются соединения $\text{Ni}_9\text{SnTe}_{13}$ и Ni_3SnTe_5 , плавящиеся инконгруэнтно при 1123 и 973 К соответственно. Эвтектика содержит 17 % Ni_3Te_4 и кристаллизуется при 963 К. Область твердых растворов на основе SnTe достигает 3 % Ni_3Te_4 , а растворимость на основе Ni_3Te_4 не обнаружена.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [163].



Р и с. 8.51. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe-Ni}_3\text{Te}_4$ [163]

Литература

1. Eisenmann B., Schäfer H., Schrod H. // Z.Naturforsch. 1983. Bd. B38, N 8. S. 921-923.
2. Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1983. Vol. 18, N 4. P. 383-387.
3. Dittmar G. // Z. anorg. und allg. Chem. 1979. Bd. 453, N 6. S. 68-78.
4. Brinkmann C., Eisenmann B., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1985. Vol.20, N 3. P. 299-307.
5. Carcaly C., Rivet J., Flahaut J. // J. Less-Common Metals. 1975. Vol. 41, N 1. P. 1-18.
6. Carcaly C., Rivet J., Flahaut J. // J. Less-Common Metals. 1977. Vol. 51, N 1. P. 165-171.
7. Bates H.E., Wald F., Weinstein H. // Adv. Energy Convers. 1968. Vol. 7, N 4. P. 275-287.
8. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф., Кошкин В.М., Белова Е.К. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137, № 1. С. 68-71.

9. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф., Белова Е.К., Атрощенко Л.В. // Кристаллография. 1961. Т. 6, № 6. С. 960-964.
10. Rivet J., Flahaut J., Laruelle P. // C.r. Acad. sci. 1963. Vol. 257, N 1. P. 161-164.
11. Аверкиева Г.К., Вайполин А.А., Горюнова Н.А. // Исследования по полупроводникам. Кишнев: Картя Молдовеняскэ, 1964. С. 44-56.
12. Глазов В.М., Зотова Т.Б., Карагодин Ю.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 1. С. 19-22.
13. Довлетов К., Крживицкая С.Н., Ташлиев К. и др. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1974. № 3. С. 104-107.
14. Зотова Т.Р., Карагодин Ю.А. // Сб. науч. тр. по пробл. микроэлектроники. М.: МИЭТ, 1975. Вып. 21. С. 62-69.
15. Довлетов К., Ташлиев К. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1978. № 2. С. 24-27.
16. Баланевская А.Э., Бергер Л.И., Петров В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, № 5. С. 810-813.
17. Matje P., Schön G. // Z. Naturforsch. 1980. Bd. B35, N 2. S. 247.
18. Gorochov O. // Bull. Soc. chim. France. 1968. N. 6. P. 2263-2275.
19. Gorochov O. // C.r. Acad. sci. 1968. Vol. C266, N 14. P. 1059-1062.
20. Blachnik R., Bolte G., Gather B. // Z. Metalik. 1978. Bd. 69, N 8. S. 530-533.
21. Fleischmann H., Folberth O.G., Pfister H. // Z. Naturforsch. 1959. Bd. A14, N 11. s. 999-1000.
22. Hahn H., Schulze H. // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51, N 22. S. 534.
23. Blachnik R., Gather B. // J. Less-Common Metals. 1978. Vol. 60, N 1. P. 25-32.
24. Legendre B., Gélolin R., Souleau C. // Bull. Soc. chim. France. 1975. N 11/12, Pt. 1. P. 2475-2480.
25. Legendre B., Souleau C. // C.r. Acad. sci. 1977. Vol. C284, N 18. P. 739-742.
26. Legendre B., Souleau C., Rouland J.-C. // C.r. Acad. sci. 1972. Vol. C275, N 15. P. 805-808.
27. Дубровин И.В., Буденная Л.Д., Мизецкая И.Б., Шаркина Э.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 11. С. 1816-1819.
28. Дубровин И.В., Буденная Л.Д., Мизецкая И.Б., Шаркина Э.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 4. С. 571-573.
29. Султанова Н.Р., Насиров Я.Н., Заргарова М.И., Пирзаде М.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 8. С. 1418-1420.
30. Morgant G., Legendre B., Souleau C. // Bull. Soc. chim. France. 1981. Pt. 1, N 1/2. P. 141-144.
31. Дубровин И.В., Буденная Л.Д., Мизецкая И.Б., Шаркина Э.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 11. С. 1873-1878.
32. Дубровин И.В., Буденная Л.Д., Мизецкая И.Б., Шаркина Э.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 4. С. 590-595.
33. Насиров Я.Н., Заргарова М.И., Султанова Н.Р. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 9. С. 1711-1712.
34. Rubenstein M. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113, N 6. P. 623-624.
35. Таиров С.М., Ормонт Б.Ф., Гарцман К.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 12. С. 2215-2216.
36. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Мизецкая И.Б. // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49, № 12. С. 1247-1250.
37. Довлетов К., Эрниязов Х., Малкова А.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 11. С. 1964-1968.
38. Глазов В.М., Довлетов К., Эрниязов Х. и др. // Изв. ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1973. № 1. С. 94-96.

39. Rustamov P.G., Kuliev B.B., Alijanov M.A., Kuliev E.M. // *Phys. status solidi*. 1970. Vol. A3, N 2. P. K139-K141.
40. Алиджанов М.А., Рустамов П.Г., Сафаров М.Г. // *Азерб. хим. журн.* 1967. № 1. С. 103-108.
41. Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1988. Т. 24, № 10. С. 1736-1737.
42. Бергер Л.И., Довлетов К., Эраниязов Х. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1978. Т. 14, № 6. С. 1040-1042.
43. Guittard M., Alapini F., Jaulmes S. et al. // *Mater. Res. Bull.* 1978. Vol. 13, N 11. P. 1157-1161.
44. Алиджанов М.А., Рустамов П.Г., Бабаев Я.Н. // *Исслед. материалов для новой техники*. Тбилиси: Мецниереба, 1971. С. 152-157.
45. Бабаев Я.Н., Рустамов П.Г., Гусейнов В.Г. // *Журн. неорган. химии*. 1985. Т. 30, № 12. С. 3171-4173.
46. Рустамов П.Г., Бабаев Я.Н. // *Азерб. хим. журн.* 1985. № 3. С. 81-85.
47. Рогачева Е.И., Дзюбенко Н.И., Лаптев С.А. и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1983. Т. 19, № 4. С. 573-577.
48. Палатник Л.С., Рогачева Е.И., Мелихова А.Н., Дзюбенко Н.И. // *Химия и физ. халькогенидов*. Киев: Наук. думка, 1977. С. 63-65.
49. Палатник Л.С., Рогачева Е.И., Мелихова А.Н., Дзюбенко Н.И. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1977. Т. 13, № 4. С. 591-595.
50. Рогачева Е.И., Дзюбенко Н.И., Евдокимов А.И., Воинова Л.Г. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1976. Т. 12, № 11. С. 1960-1963.
51. Рогачева Е.И., Дзюбенко Н.И., Евдокимов А.И., Воинова Л.Г. // *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы*. Львов: Вища шко-ла. 1975. Ч. 3. С. 77.
52. Горне Г.В., Жигарева Н.Е., Иванова А.Б., Рогачева Е.И. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1987. Т. 23, № 8. С. 1298-1302.
53. Аширов А., Гуршумов А.П., Довлетов К., Мамедов Н.А. // *Журн. неорган. химии*. 1986. Т. 31, № 5. С. 1282-1284.
54. Гуршумов А.П., Алиев А.С., Мамедов Н.А. и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1985. Т. 21, № 10. С. 1670-1672.
55. Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И., Горне Г.В. и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1988. Т. 24, № 10. С. 1738-1739.
56. Rosenberg A.J., Grierson R., Woolley J.C., Nikolič P. // *Trans. Metallurg. Soc. AIME*. 1964. Vol. 230, N. 2. P. 342-350.
57. Beleites E., Nieke H. // *Annal. Phys.* 1966. Bd. 18, N 5/6. S. 258-267.
58. Рустамов П.Г., Насиров Я.Н., Алиджанов М.А., Мамедалиев Ф.Д. // *Новые полупроводник. материалы*. Баку: Элм, 1972. С. 92-95.
59. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Гамидов Р.С. // *Азерб. хим. журн.* 1969. № 5. С. 124-127.
60. Kuliev B.B., Rustamov P.G., Alijanov M.A. et al. // *Phys. status solidi*. 1971. Vol. A4, N 2. P. K127-K130.
61. Абрикосов Н.Х., Цхадая Р.А. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1975. Т. 11, № 9. С. 1702-1703.
62. Горне Г.В., Жигарева Н.К., Иванова А.Б., Рогачева Е.И. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1989. Т. 25, № 6. С. 955-959.
63. Балтрунас Д.И., Горне Г.В., Лаптев С.А. и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1988. Т. 24, № 10. С. 1634-1638.
64. Merino L.E., Howard P.J., Peretti E.A. // *J. Less-Common. Metals*. 1968. Vol. 16, N 1. P. 65-70.
65. Ильин Ю.Л., Махин А.В., Мошников В.А. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1988. Т. 24, № 6. С. 1043-1045.

66. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Бабаев Я.Н. // Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук. 1973. № 1. С. 11-16.
67. Рустамов П.Г., Насиров Я.Н., Алиджанов М.А., Бабаев Я.Н. // Изв.АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 4. С. 746-747.
68. Рустамов П.Г., Бабаев Я.Н. // Изв. вузов.Химия и хим. технология. 1987. Т. 30, № 7. С. 17-19.
69. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 8. С. 1356-1361.
70. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 19-21.
71. Mazelsky R., Lubell M.S. // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66, N 8. P. 1408-1411.
72. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 9. С. 1479-1484.
73. Chami R., Tedenac J.-C., Brun G., Maurin M. // Mater. Res. Bull. 1983. Vol. 18, N 7. P. 803-808.
74. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Бабаев Я.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 5. С. 843-845.
75. Ерофеев Р.С., Соломатникова О.В., Гайдукова В.С., Репенько С.И. // Халькогениды. Киев: Наук. думка, 1974. Вып. 3. С. 187-198.
76. Али-заде М.З., Насиров Я.Н., Набиев Б.А. // Азерб. хим. журн. 1985. № 3. С. 68-73.
77. Терехов Г.И., Синякова С.И., Иванов О.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 4. С. 701-703.
78. Arkoosh M.A., Peretti E.A. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, N 12. P. 3759-3763.
79. Вдовина Т.З., Медведева З.С. // Деп. в ВИНТИ, № 2039-74Деп.
80. Kao Wei-Hsiung, Peretti E.A. // J. Less-Common Metals. 1970. Vol. 22, N 1. P.39-50.
81. Kao Wei-Hsiung, Peretti E.A. // J. Mater. Sci. 1970. Vol. 5, N 12. P. 1047-1053.
82. Абрикосов Н.Х., Скуднова Е.В., Порецкая Л.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4, № 10. С. 1670-1675.
83. Blachnik R., Kasper F.-W. // Z. Naturforsch. 1974. Bd. B29, N 3/4. S. 159-162.
84. Родионов Ю.И., Клокман В.Р., Мякишев К.Г. // Журн. неорган.химии. 1972. Т. 17, № 3. С. 846-851.
85. Бацанов С.С., Шестакова Н.А., Хрипин Л.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152, № 3. С. 606-608.
86. Katryniok D., Kniep R. // J. Therm. Anal. 1979. Vol. 16, N 2. P. 291-294.
87. Бацанов С.С., Шестакова Н.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1968. Вып. 6, № 14. С. 47-51.
88. Боровикова Р.П., Лудкин Л.Д., Казанская О.А., Косолапова Э.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 10. С. 1762-1764.
89. Абрикосов Н.Х., Гончарова Л.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 8. С. 1533-1534.
90. Nikolič P.M. // Brit. J. Appl. Phys. 1967. Vol. 18, N 7. P. 897-903.
91. Krebs H., Langner D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1964. Bd.334, N 1/2. S. 37-49.
92. Калашников А.А., Дроват Ж., Бурдейный А.Н., Пашинкин А.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 4. С. 905-907.
93. Laugier A. // Rev. phys. appl. 1973. Vol. 8, N 3. P.259-270.
94. Абрикосов Н.Х., Дюльдина К.А., Данилян Т.А. // Журн. неорган. химии. 1958. Т. 3, № 7. С. 1632-1636.
95. Hiscocks S.E.R., West P.D. // J. Mater. Sci. 1968. Vol. 3, N 1. P. 76-79.
96. Short N.R. // Brit. J. Appl. Phys. (J.Phys. D). 1968. Ser. 2. Vol. 1, N 1. P. 129-130.

97. Mazelsky R., Lubell M.S., Kramer W.E. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, N 1. P.45-47.
98. Bis R.F. // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40, N 4. P. 1918-1921.
99. Тамм М.Е., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224, № 5. С. 1122-1125.
100. Linden K.J., Kennedy C.A. // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40, N 6. P. 2595-2597.
101. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Гаськов А.М., Тананаева О.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1980. Т. 21, № 2. С. 107-119.
102. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 9. С. 1642-1643.
103. Laugier A., Cadoz J., Faure M., Moulin M. // J. Cryst. Growth. 1974. Vol. 21, N 2. P. 235-242.
104. Шотов А.П., Даварашвили О.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 4. С. 610-612.
105. Петухов А.П., Андреев Ю.В., Олеск А.О. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 272-274.
106. Muszynski Z., Davarashvili O.I., Riabtsev N.G., Shotov A.P. // J. Cryst. Growth. 1979. Vol. 46, N 4. P. 487-490.
107. Astles M.G., Hatto P., Crocker A.J. // J. Cryst. Growth. 1979. Vol. 47, N 3. P. 379-383.
108. Михайлов В.Ф., Пелевин О.В., Соколов А.М., Хорват А.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 4. С. 777-778.
109. Cadoz J., Faure M., Moulin M. // Bull. Soc. France. ceram. 1973. N 99. P.61-64.
110. Зломанов В.П., Ло Куанг Фу, Гаськов А.М., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19, № 9. С. 2538-2541.
111. Thompson A.G., Wagner J.W. // Phys. status solidi. 1971. Vol. A5, N 2. P.439-448.
112. Гаськов А.М., Комиссаров В.Н., Гаранин В.К. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 268-271.
113. Таиров С.М., Ормонт Б.Ф., Шостак Н.О. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 9. С. 1584-1588.
114. Рогачева Е.И., Нашекина О.Н., Жигарева Н.К. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 3. С. 393-395.
115. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Гаськов А.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2957-2967.
116. Hatto P., Crocker A.J., Winn J. // J. Cryst. Growth. 1982. Vol. 57, N 3. P. 507-515.
117. Соколов В.В., Рязанцев А.А., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 2. С. 275-278.
118. Dimmock J.O., Melngailis I., Strauss A.J. // Phys. Rev. Letters. 1966. Vol. 16, N 26. P. 1193-1196.
119. Курбанов К.Р., Яценко О.В., Зломанов В.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 11. С. 2076-2077.
120. Ickert L., Däweritz L., Hadan M. et al. // Wiss. Z. Humboldt-Univ. Berlin. Math.-naturwiss. R. 1976. Bd. 25, N 3. S. 341-346.
121. Arkoosh M.A., Peretti E.A. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1969. Vol. 245, N 6. P. 1363.
122. Krebs H., Grün K., Kallen D., Lippert W. // Z. anorg. und allg. Chem. 1961. Bd. 308, N 1/6. S. 200-211.
123. Kao Wei-Hsiung, Peretti E.A. // J. Less.Common Metals. 1971. Vol. 24, N 2. P. 211-222.
124. Кулиев Б.В., Гуршумов А.П., Кулиев Э.М., Халилов Х.Я. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 5. С. 738-741.

- I25. Paulsen J.K., Peretti E.A. // J. Mater. Sci, 1968. Vol. 3, N 5. P. 565-567.
- I26. O'Kane D.F., Stemple N.R. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113, N 3. P. 290-292.
- I27. Stegherr A. // Philips Res. Repts. 1969. Vol. 24, Suppl. N 6. 72 p.
- I28. Рогачева Е.И., Горне Г.В., Лаптев С.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 11. С. 1830-1834.
- I29. Рогачева Е.И., Горне Г.В., Лаптев С.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 6: С. 928-932.
- I30. Елагина Е.И., Абрикосов Н.Х. // Сб. тр. Воронежск. отд.-ние Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева. 1959. Вып. 2. С. 43-46.
- I31. Елагина Е.И., Абрикосов Н.Х. // Журн. неорганической химии. 1959. Т. 4, № 7. С. 1638-1642.
- I32. Hirai I., Takeda Y., Kurata K. // J. Less-Common Metals. 1967. Vol. 13, N 3. P. 352-356.
- I33. Талыбов А.Г. // Кристаллография. 1961. Т. 6, № 1. С. 49-55.
- I34. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Кристаллография. 1971. Т. 16, № 5. С. 918-922.
- I35. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Некот. вопросы химии и физики полупроводн. сложн. состава. Ужгород: Ужгород. гос. ун-т, 1970. С. 158-163.
- I36. Рогачева Е.И., Лаптев С.А., Обьедков А.Г., Колomoец Н.В. // Физ. электроника (Львов). 1985. № 31. С. 23-27.
- I37. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Колomoец Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 12. С. 2120-2124.
- I38. Довлетов К., Самохотина Н.К., Аникин А.В. и др. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1974. № 1. С. 119-121.
- I39. Довлетов К., Самохотина Н.К., Аникин А.В., Аширов А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 7. С. 1215-1217.
- I40. Горне Г.В., Жигарева Н.К., Иванова А.Б., Рогачева Е.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 7. С. 1214-1215.
- I41. Абрикосов Н.Х., Елагина Е.И., Цхадая Р.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 11. С. 2083-2084.
- I42. Один И.Н., Господинов Г.Г., Новоселова А.В., Шер А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1974. Т. 15, № 3. С. 285-288.
- I43. Жукова Т.Б., Кутасов В.А., Парфеньева Л.С., Смирнов И.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 12. С. 2221-2222.
- I44. Reynolds R.A. // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, N 5. P. 526-529.
- I45. Васильев Л.Н., Макеев К.В., Арчаков Ю.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 8. С. 1352-1355.
- I46. Баданов С.С., Шестков Н.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, № 1. С. 110-116.
- I47. Серегин П.П., Бондаревский С.И., Шипатов В.Т., Тарасов В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 3. С. 571.
- I48. Ставрианидис С.А., Куция А.А., Кейян Г.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 10. С. 1757-1758.
- I49. Кейян Г.А., Куция А.А., Маркелия Р.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 6. С. 1031-1032.
- I50. Дудкин Л.Д., Гайдукова В.С., Островская Л.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 9. С. 1503-1506.
- I51. Мархолия Т.П., Жуков А.Н., Белоусов Е.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 3. С. 438-441.
- I52. Кулиев А.З. Кахраманов К.Ш., Бабаев Г.М. // Изв. АН АзербССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. 1974. № 4. С. 82-84.

153. Мургузов М.И., Гуршумов А.П., Гулиев М.М. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 11. С. 2968-2970.
154. Асадова С.Ю., Аллазов М.Р. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 2. С. 541-543.
155. Аллазов М.Р., Асадова С.Ю. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 9. С. 2407-2412.
156. Асадова С.Ю., Аллазов М.Р., Мовсум-заде А.А., Рустамов П.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 5. С. 768-771.
157. Асадова С.Ю., Аллазов М.Р., Мовсум-заде А.А., Рустамов П.Г. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 9. С. 2362-2364.
158. Мургузов М.И., Гуршумов А.П., Гулиев М.М. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 1. С. 186-189.
159. Алиджанов М.А., Курбанов И.Р., Сеидов М.Г. и др. // Азерб. хим. журн. 1982, № 4. С. 103-106.
160. Асадова С.Ю., Аллазов М.Р., Мовсум-заде А.А., Рустамов П.Г. // Азерб. хим. журн. 1985, № 5. С. 97-99.
161. Рустамов П.Г., Кахраманов К.Ш., Черстова В.Б. и др. // Азерб. хим. журн. 1975, № 1. С. 116-119.
162. Мовсум-заде С.А., Аллазов М.Р., Гусейнова Э.С., Мовсум-заде А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 3. С. 415-417.
163. Мовсум-заде С.А., Аллазов М.Р., Мовсум-заде А.А., Гусейнова Э.С. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 8. С. 2090-2093.

Г л а в а 9

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ PbS

Система $PbS-Na_2S$

Диаграмма состояния системы $PbS-Na_2S$ представлена на рис. 9.1 [1, 2]. В системе образуется соединение $3PbS \cdot Na_2S$, плавящееся инконгруэнтно при 848 К и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 5,86-5,87 \text{ \AA}$. Эвтектика содержит 54,4 % (28 мас.%) Na_2S [1] (58,5 % (31,5 мас.%) Na_2S [2]) и кристаллизуется при 793 К [1]. Растворимость Na_2S в PbS при 848 К достигает 9 % (7 мас.%) [1].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [1].

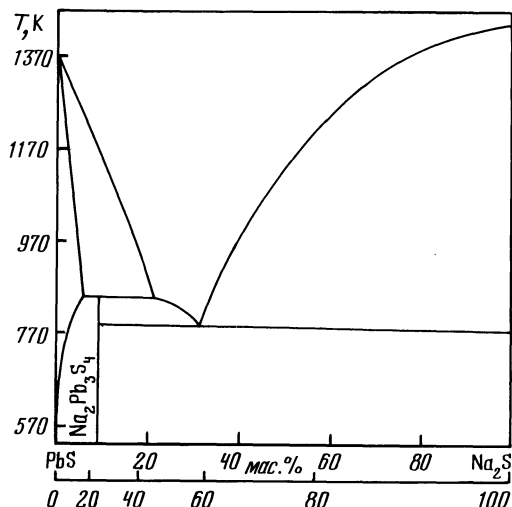
Система $PbS-Na_2SO_4$

Диаграмма состояния системы $PbS-Na_2SO_4$ эвтектического типа с монотектическим превращением [1]. Эвтектика содержит 99,7 % (99,5 мас.%) Na_2SO_4 и кристаллизуется при 1148 К. Расслаивание в системе наблюдается в интервале 1,7-97 % (1-95 мас.%) Na_2SO_4 . Природа термических эффектов при 1258 К и ниже 1148 К не выяснена.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [1].

Система $PbS-3Na_2S \cdot 4FeS$

Диаграмма состояния системы $PbS-3Na_2S \cdot 4FeS$ эвтектического типа [2]. Эвтектика кристаллизуется при 973 К. Система исследована методами ДТА и МСА [2].



Р и с. 9.1. Диаграмма состояния системы PbS-
Na₂S [1]

Система PbS-NaCl

Диаграмма состояния системы PbS-NaCl эвтектического типа [3]. Эвтектика вырождена и ее температура плавления практически совпадает с температурой плавления NaCl. В системе наблюдается расслаивание с температурой монотектической реакции 1369,2 К. Система исследована методом ДТА, а также путем изучения растворимости PbS в расплавленном NaCl [3].

Система PbS-KCl

Диаграмма состояния системы PbS-KCl эвтектического типа [3]. Эвтектика вырождена и ее температура практически совпадает с температурой плавления KCl. В системе наблюдается расслаивание с температурой монотектонической реакции 1369 К. Система исследована методом ДТА, а также путем изучения растворимости PbS в расплавленном KCl [3].

Система PbS-RbCl

Диаграмма состояния системы PbS-RbCl эвтектического типа [3]. Эвтектика вырождена и ее температура плавления практически совпадает с температурой плавления RbCl. В системе наблюдается расслаивание с температурой монотектической реакции 1368,5 К. Система исследована методом ДТА, а также путем изучения растворимости PbS в расплавленном RbCl [3].

Система PbS-CsCl

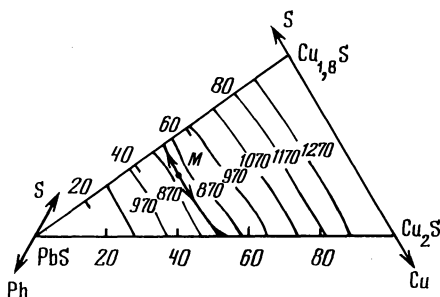
Диаграмма состояния системы PbS-CsCl эвтектического типа [3]. Эвтектика вырождена и ее температура плавления практически совпадает с температурой плавления CsCl. В системе наблюдается расслаивание с температурой монотектической реакции 1368,3 К. Система исследована методом ДТА, а также путем изучения растворимости PbS в расплавленном CsCl [3].

Система PbS-Cu

Система PbS-Cu является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Cu-S [4-6]. При температурах выше 520 К Cu вступает в химическое взаимодействие с PbS.

В тройной системе Pb-Cu-S образуется соединение $Cu_{14}Pb_2S_{9-x}$ ($0 < x < 0,15$), плавящееся инконгруэнтно при 801 К и разлагающееся при 759 К [6,7]. При 1400 К в системе существуют три гомогенных поля жидкости, разделенных двумя областями несмешиваемости [6]. Часть поверхности ликвидуса в области PbS-Cu₂S-Cu_{1,8}S (рис. 9.2) характеризуется наличием отчетливого максимума (седловинной точки) при 843 К [8]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением ЭДС гальванических цепей [5,6,8].

Р и с. 9.2. Часть поверхности ликвидуса тройной системы Pb-Cu-S [8]



Система PbS-Cu₃As

Система PbS-Cu₃As является неквазибинарным сечением четверной системы Pb-Cu-As-S [9]. В системе имеется широкая область расслаивания в жидком состоянии, причем монотектическая реакция не изотермична и протекает в интервале 910-1040 К. Максимум на бинальной кривой отвечает 1293 К. Процесс расслаивания сопровождается образованием двух слоев: сульфидного и арсенидного. Основными фазами арсенидного слоя являются Cu₃As и Cu₅As₂, а также незначительные выделения Pb, PbS и эвтектики PbS+Cu₂S. Основу сульфидного слоя составляет эвтектика PbS+Cu₂S, фаза, близкая по составу к Cu₂As, и Pb. Сульфид меди во всех сплавах присутствует только как часть двойной эвтектики PbS+Cu₂S.

Максимальные величины термических эффектов кристаллизации тройной эвтектики (803 К) и сложной эвтектики на основе Рь (563 К) отвечают составам, содержащим 67,3-69,3 % (65-67 мас.%) РьS. Небольшие термические эффекты при 685 и 623 К для некоторых сплавов отвечают, по-видимому, более сложному взаимодействию в тройной взаимной системе Cu,Рь || As,S. Система исследована методами ДТА и МСА, а также с помощью локального микрозондирования [9].

Система РьS-CuBiS₂

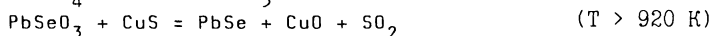
В системе РьS-CuBiS₂ образуется соединение CuРьBiS₃, плавящееся при 798 К и кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 11,424 \text{ \AA}$, $b = 11,484 \text{ \AA}$, $c = 4,02 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 7,24 и 7,20 г/см³ соответственно и имеющее ширину запрещенной зоны 0,12 эВ [10].

Система РьS-Cu₂S

Диаграмма состояния системы РьS-Cu₂S эвтектического типа с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения [8,11]. Эвтектика содержит 37,5 % РьS и кристаллизуется при 798 К. В системе образуется соединение 7Cu₂S·2РьS, устойчивое в интервале 759-801 К и имеющее пикнометрическую плотность 8,42 г/см³ [6]. Растворимость РьS в Cu₂S при 770 К не превышает 1 %. Части диаграмм состояния систем РьS-Cu_{1,96}S и РьS-Cu_{1,8}S со стороны халькогенидов меди приведены в работе [8]. Эвтектики в указанных системах кристаллизуются соответственно при 823 и 838 К. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также локальным рентгеноспектральным анализом [8,11].

Система РьS-CuSeO₄

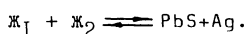
При содержании 50 % РьS на термограммах наблюдаются экзотермические эффекты при 710 и 820 К и эндотермический эффект при 920 К [12]. Предполагается, что в системе протекают следующие химические реакции:



В системе возможны и другие реакции, конечными продуктами которых являются РьSe, CuO и SO₂. Система исследована методами ДТА и РФА [12].

Система РьS - Ag

Система РьS-Ag является неквазибинарным сечением тройной системы Рь-Ag-S (рис. 9.3) [13,14]. При 1005 К в равновесии находятся 4 фазы:



Температурные зависимости растворимости Ag, определенные радиоизотопным методом для образцов РьS, содержащих избыток серы (c₁) и избыток свинца (c₂) имеют следующий вид [15]:

$$c_1 = 1,8 \cdot 10^{20} \exp [-(0,22+0,16) \text{ кДж/моль/RT}], \text{ см}^{-3};$$

$$c_2 = 4,1 \cdot 10^{25} \exp [-(109 \pm 2) \text{ кДж/моль/RT}], \text{ см}^{-3}.$$

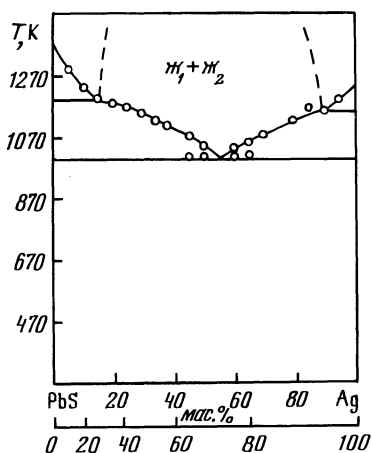
Схема поверхности ликвидуса системы $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Ag-Pb}$, являющейся частью тройной системы Pb-Ag-S , характеризуется пересечением области расслаивания эвтектической линией [14]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [13,14].

Система PbS-AgSbS_2

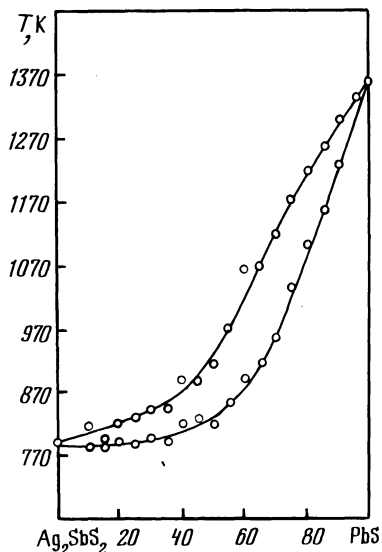
Диаграмма состояния системы PbS-AgSbS_2 (рис. 9.4) принадлежит к типу I по классификации Розебома [16-19]. При температурах выше 750 К в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой. Зависимость параметра элементарной ячейки, микротвердости и плотности от состава характеризуется ступенчатым характером, что не согласуется с видом диаграммы состояния [18,19]. Возможно, это обусловлено разупорядочением твердых растворов при повышении температуры.

При 670 К в интервале 65-90 % PbS в системе наблюдается распад твердого раствора, а при 570 К существует широкая двухфазная область и небольшие области твердых растворов в интервале 50-52 % PbS на основе фазы $2\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ (AgPbSbS_3 - А) и 25-40 % PbS на основе $4\text{PbS} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ ($\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ - В) [16]. Область твердых растворов на основе PbS достигает 4 % AgSbS_2 при 570 К, 2 % при 520 К и не превышает 2 % при 470 К [20].

Фаза А кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 7,66 \text{ \AA}$, $b = 12,69 \text{ \AA}$, $c = 5,83 \text{ \AA}$, $\beta = 90,75^\circ$, В - в ром-



Р и с. 9.3. Политермическое сечение PbS-Ag [14]



Р и с. 9.4. Диаграмма состояния системы PbS-AgSbS_2 [16,18,19]

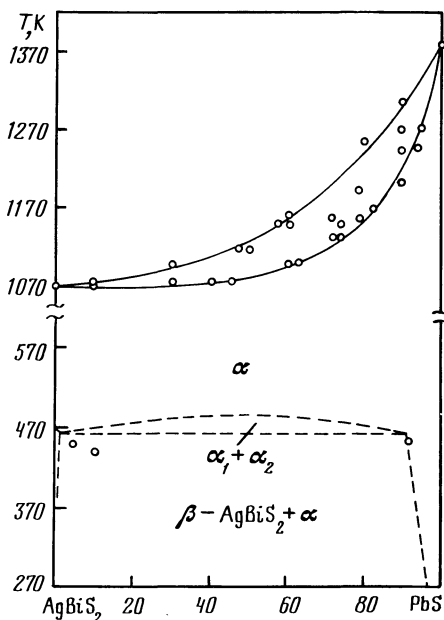
бической структуре с параметрами $a = 15,86 \text{ \AA}$, $b = 31,54 \text{ \AA}$, $c = 5,95 \text{ \AA}$, а $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$ (С) - в ромбической структуре с параметрами $a = 15,86 \text{ \AA}$, $b = 31,54 \text{ \AA}$, $c = 5,90 \text{ \AA}$. Фазы А, В и С при понижении температуры ниже 610-620 К претерпевают полиморфное превращение и кристаллизуются в кубической структуре с параметром: А - $5,787 \text{ \AA}$, В - $5,760 \text{ \AA}$ и С - $5,71 \text{ \AA}$ [16,18].

Исходные образцы отжигали при 770, 670 и 570 К в течение соответственно 42, 52 и 147 дней [16] (при 750 К в течение 240 и 720 ч [19]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро-твердости и плотности [16-20].

Система PbS-AgBiS_2

Диаграмма состояния системы PbS-AgBiS_2 (рис. 9.5) принадлежит к типу I по классификации Розембома [13,16,17,21]. При температурах выше 490 К [13] в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой [13,16,17,21]. В концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки наблюдаются значительные отрицательные отклонения от правила Вегарда [21]. Ниже 490 К в системе наблюдается распад твердых растворов. Растворимость AgBiS_2 в PbS при 440 К составляет 10 %, а PbS в AgBiS_2 - 2 %. Соединения AgPbBiS_3 (температура плавления 1123 К, ширина запрещенной зоны 1,2 эВ [10]) в системе не обнаружено [13,16,17,21].

Исходные образцы отжигали при 770, 670 и 570 К в течение соответственно 42, 52 и 147 дней [16]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [13,16,17,21].

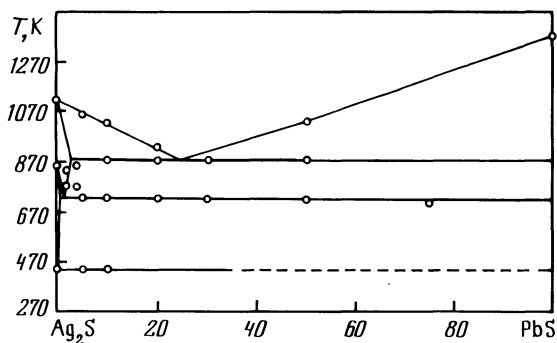


Р и с. 9.5. Диаграмма состояния системы PbS-AgBiS_2 [21].

Система $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$ (рис. 9.6) эвтектического типа [21-23]. Эвтектика содержит 25 % PbS и кристаллизуется при 878 К [21]. Температура высокотемпературного превращения Ag_2S при введении PbS понижается от 863 до 728 К, а температура низкотемпературного превращения (448 К) не изменяется.

Растворимость PbS в Ag_2S при эвтектической температуре составляет 3 %, а при 728 К - 2 %, а растворимость Ag_2S в PbS при 970 К не превышает 0,4 % [21]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [21-23].



Р и с. 9.6. Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$ [21]

Система $\text{PbS}-\text{AgCl}$

Система $\text{PbS}-2\text{AgCl}$ является неквазибинарным диагональным сечением тройной взаимной системы $\text{Pb}, \text{Ag} \parallel \text{Cl}, \text{S}$ [22]. Область расслаивания находится в интервале 33-62,5 % PbS . Температура первичной кристаллизации Ag_2S достигает максимального значения (933 К) при 47,5 % PbS и сдвинута от стабильного диагонального сечения $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbCl}_2$ в сторону AgCl . Двойные эвтектики $\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$ и $\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}$ кристаллизуются соответственно при 628 и 838 К, а тройные $\text{AgCl}+\text{Ag}_2\text{S}+\text{PbCl}_2$ и $\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}+\text{PbCl}_2$ - соответственно при 588 и 698 К. Тепловые эффекты при 728 К обусловлены особенностями кристаллизации сплавов в области первичного выделения PbS .

Система исследована методами ДТА и РФА [22].

Система $\text{PbS}-\text{BaCl}_2$

Методом ДТА определена кривая ликвидуса со стороны PbS [24].

Система $\text{PbS}-\text{ZnS}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{ZnS}$ эвтектического типа [23,25]. Эвтектика содержит 13 % ZnS и кристаллизуется при 1323 К [25]. Растворимость ZnS в PbS , определенная с помощью диффузионного насыщения, при 1070 и 1270 К составляет соответственно 0,6 и 1,5 %. Оценка раство-

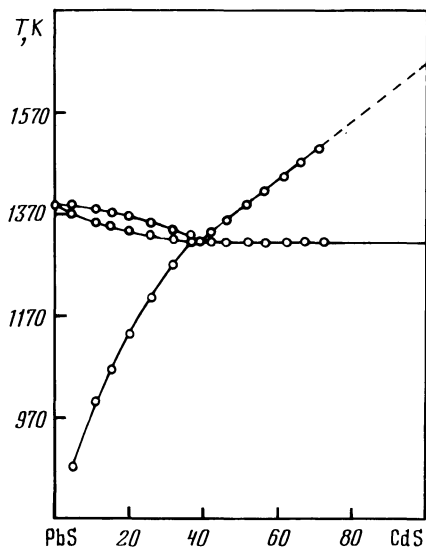
римости по правилу Вегарда дает значение 2,1 % при 1270 К [26]. Растворимость PbS в ZnS при 1070 и 1250 К составляет соответственно $(6-8) \cdot 10^{-6}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$ г Pb/г ZnS [27].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [23,25].

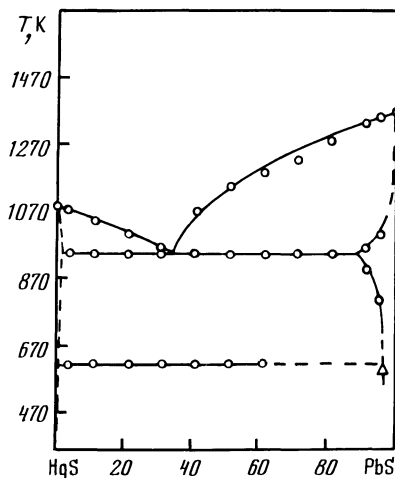
Система PbS-CdS

Диаграмма состояния системы PbS-CdS (рис. 9.7) эвтектического типа [28,29]. Эвтектика содержит 38 % CdS и кристаллизуется при 1323 К [29] (42 % CdS и 1325 К [28]). Растворимость CdS в PbS при 870 и 1270 К составляет соответственно 4 и 31,5 % [29]. В области 670-1200 К растворимость CdS в PbS описывается следующим уравнением [30]: $\lg x_{\text{CdS}} = 5,216 \times \lg T - 14,677$. При синтезе образцов под давлением $(2-3) \cdot 10^9$ Па и температурах 870-1070 К в течение 1-4 ч в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов [31].

Растворимость CdS в PbS исследовали методом насыщения PbS из смеси CdS+PbS или Pb+Cd+S [30]. Состав твердых растворов определяли рентгенографически. Исходные образцы получали сплавлением CdS, Pb и S при 1440 К и гомогенизировали в течение 10 дней при 1270 К. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [28,29].



Р и с. 9.7. Диаграмма состояния системы PbS-CdS [29]



Р и с. 9.8. Диаграмма состояния системы PbS-HgS [33]

Система PbS-CdSe

При взаимодействии PbS и CdSe на границе раздела обнаружены PbSe и CdS [32], что указывает на неквазибинарность диагонального сечения PbS-CdSe тройной взаимной системы Pb,Cd || S,Se.

Система PbS-HgS

Диаграмма состояния системы PbS-HgS (рис. 9.8) эвтектического типа [33]. Эвтектика содержит 32 % PbS и кристаллизуется при 949 К. Растворимость HgS в PbS увеличивается от 5 % при 610 К до 11 % при эвтектической температуре. При исследовании пленок $Pb_{1-x}Hg_xS$ были получены метастабильные твердые растворы, содержащие 33 % HgS [34]. Растворимость PbS в β -HgS составляет менее 0,5 %, однако это приводит к повышению температуры полиморфного превращения в HgS от 617 до 624 К.

Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и ХА [33].

Система PbS-B₂S₃

В системе PbS-B₂S₃ образуется соединение Pb₂B₂S₅, разлагающееся при температурах выше 870 К и кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 9,60 \text{ \AA}$, $c = 15,47 \text{ \AA}$ [35]. Соединение Pb₂B₂S₅ в мелкодисперсном виде представляет собой красный порошок, медленно гидролизующийся на воздухе и имеющий рентгенографическую и пикнометрическую плотность соответственно 5,55 и 5,40 г/см³.

Система PbS-Al₂S₃

В системе PbS-Al₂S₃ образуется соединение PbAl₂S₄, кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,16 \text{ \AA}$, $c = 5,958 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 4,05 и 4,17 г/см³ соответственно [36].

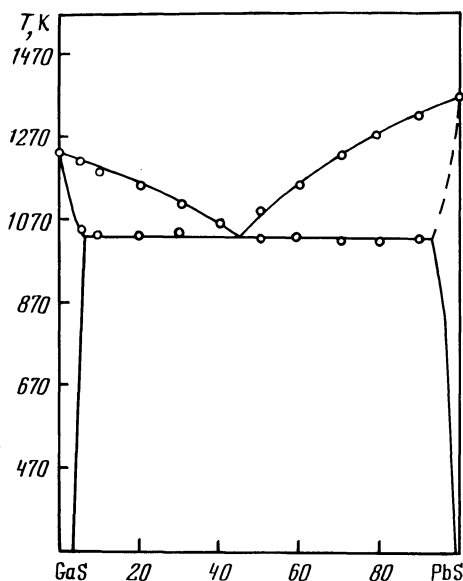
Система PbS-GaS

Диаграмма состояния системы PbS-GaS (рис. 9.9) эвтектического типа [37]. Эвтектика содержит 44 % PbS и кристаллизуется при 1023 К. Растворимость PbS в GaS достигает 4 %, а GaS в PbS - 2 %.

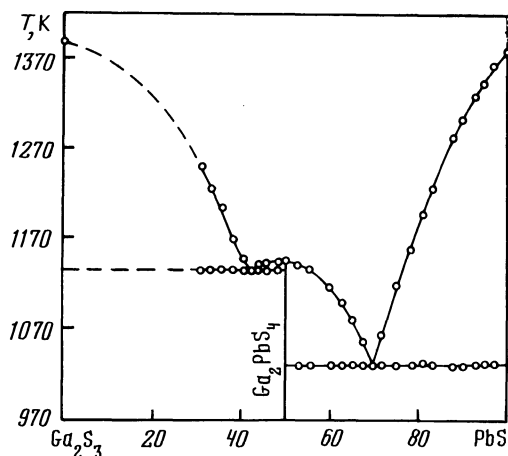
Исходные образцы отжигали при температурах на 330-350 К ниже температуры солидуса в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости.

Система PbS-Ga₂S₃

Диаграмма состояния системы PbS-Ga₂S₃ представлена на рис. 9.10 [38,39]. Эвтектики содержат 41,5 и 69,5 % PbS и кристаллизуются соответственно при 1138 и 1043 К [38] (42 и 66 % PbS; 1023 и 933 К [39]). В системе образуются два соединения: PbGa₂S₄, представляющее собой зеленовато-желтые кристаллические пластинки, плавящееся конгруэнтно при 1148 К [38-40] и кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 20,69 \text{ \AA}$, $b = 20,51 \text{ \AA}$, $c = 12,23 \text{ \AA}$ [40] ($a = 20,44 \text{ \AA}$, $b = 20,64 \text{ \AA}$, $c = 12,09 \text{ \AA}$ [41]), рентгенографической и пикнометрической плотностью 4,94 [41] и 4,80 г/см³ [40], шириной запрещенной зоны 2,67 эВ [40]; Pb₂Ga₂S₅, красного цвета, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a =$



Р и с. 9.9. Диаграмма состояния системы PbS-GaS [37]



Р и с. 9.10. Диаграмма состояния системы $\text{PbS-Ga}_2\text{S}_3$ [38]

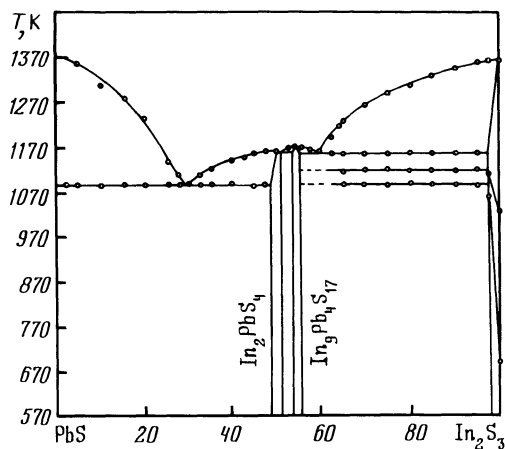
$12,39 \text{ \AA}$, $b = 11,90 \text{ \AA}$, $c = 11,03 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью $5,85$ и $5,99 \text{ г/см}^3$ соответственно [41,42]. Область гомогенности PbGa_2S_4 находится в интервале $49,4-50,9 \%$ PbS , а максимальная температура плавления соответствует стехиометрическому составу [40].

При измерении давления паров образцов системы $\text{PbS-Ga}_2\text{S}_4$ установлено существование соединений $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, $\text{Pb}_4\text{Ga}_6\text{S}_{13}$, PbGa_2S_4 и $\text{Pb}_2\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ ($\text{Pb}_4\text{Ga}_6\text{S}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ существуют только при высоких температурах, а при охлаждении разлагаются с образованием соответственно $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ и PbGa_2S_4), имеющих ΔH_{298}° соответственно $-20,18$, $-28,58$, $-35,43$ и $-39,90$ кДж/моль [43]. Растворимость PbS в Ga_2S_3 составляет 2% , а Ga_2S_3 в PbS - 1% [39].

Исходные образцы отжигали при температурах на 50 K ниже температур плавления эвтектик [38] (на $330-350 \text{ K}$ ниже температуры солидуса в течение 500 ч [39]). Монокристаллы PbGa_2S_4 получали методом вертикальной направленной кристаллизации [40]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [38,39,41].

Система $\text{PbS-In}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS-In}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 9.11 [44,45]. Эвтектики содержат 40 и 70% PbS и кристаллизуются соответственно при 1163 и 1083 K [44] (30 и 70% PbS ; 1153 и 1088 K [45]). В системе образуются соединения PbIn_2S_4 (А) и $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ (В) [44-46].

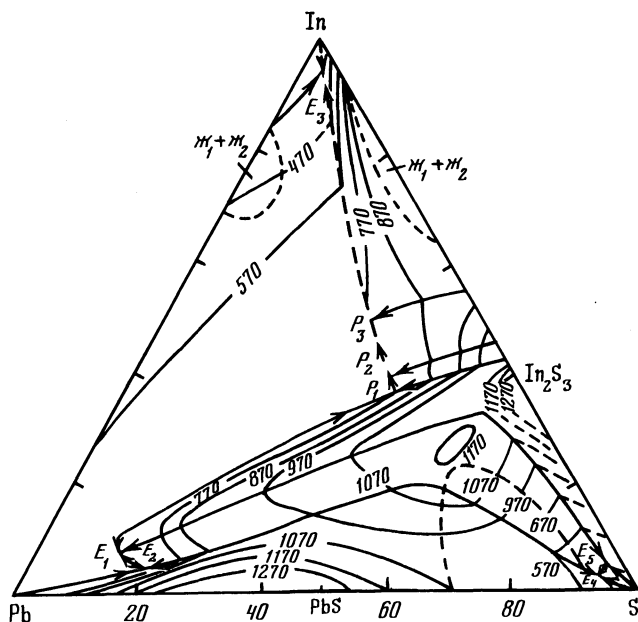


Р и с. 9.II. Диаграмма состояния системы $\text{PbS-In}_2\text{S}_3$ [44]

Соединение А плавится конгруэнтно при 1168 К [44] (1203 К [45]) и кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 11,688 \text{ \AA}$, $b = 3,8528 \text{ \AA}$, $c = 13,763 \text{ \AA}$ [44] (в моноклинной структуре с параметрами $a = 12,67 \text{ \AA}$, $b = 3,98 \text{ \AA}$, $c = 14,35 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$ [45]), рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 5,23 и 5,5 г/см³ [45]. Соединение В плавится конгруэнтно при 1178 К и кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами $a = 27,629 \text{ \AA}$, $b = 3,863 \text{ \AA}$, $c = 15,705 \text{ \AA}$, $\beta = 95,9^\circ$ [44]. Ширина областей гомогенности обеих фаз не превышает 1,5 % [44] (область гомогенности А находится в интервале 49,5-50 % In_2S_3 [45]). Растворимость PbS в In_2S_3 достигает 2-3 %, а In_2S_3 в PbS - 1 % [44,45]. При увеличении содержания PbS температура фазовых превращений твердых растворов на основе In_2S_3 повышается от 693 до 1083 К и от 1028 до 1123 К [44].

В тройной системе Pb-In-S образуются соединения $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 22,780 \text{ \AA}$, $b = 3,8639 \text{ \AA}$, $c = 15,213 \text{ \AA}$ [44] ($a = 22,7619 \text{ \AA}$, $b = 3,8582 \text{ \AA}$, $c = 15,2016 \text{ \AA}$ [47]), пикнометрической и рентгенографической плотностью 6,02 (5,9 г/см³ [44]) и 6,0 г/см³ [47] соответственно, $\text{Pb}_3\text{In}_{6,67}\text{S}_{13}$, кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами $a = 38,1292 \text{ \AA}$, $b = 13,8095 \text{ \AA}$, $c = 3,8692 \text{ \AA}$, $\beta = 91,252^\circ$ / 47 / ($a = 38,132 \text{ \AA}$, $b = 13,763 \text{ \AA}$, $c = 3,8643 \text{ \AA}$, $\beta = 90,856^\circ$ [44]), пикнометрической и рентгенографической плотностью 6,02 (5,7 г/см³ [44]) и 5,9 г/см³ [47] соответственно.

Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Pb-In-S (рис. 9.I2) состоит из 9 полей первичной кристаллизации фаз, четыре из которых находится в равновесии с А [48]. Моновариантные кривые пересекаются в восьми неинвариантных точках, пять из которых являются тройными эвтектиками, а три - тройными перитектиками.



Р и с. 9.12. Поверхность ликвидуса
тройной системы Pb-In-S [48]

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 1000 ч [45] (при температурах на 60-80 К ниже температур солидуса в течение 500 ч [48]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [44,45,48].

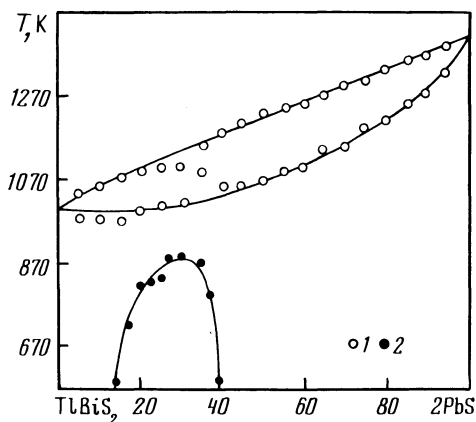
Система PbS-I1

Система PbS-I1 является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-I1-S [49]. Термические эффекты при 730 К обусловлены перитектическим разложением $I1_6PbS_4$. При содержании более 70 % I1 в системе наблюдается расслаивание. Затвердевание всех сплавов заканчивается кристаллизацией твердых растворов, содержащих Pb.

Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-I1-S состоит из областей первичной кристаллизации PbS, $I1_4PbS_4$, $I1_4S_3$ и твердых растворов (α) на основе $I1_2S$ (рис. 9.13) [50]. Области первичной кристаллизации Pb, I1, S, I1S и твердых растворов системы I1-Pb практически вырождены. В системе имеются две области расслаивания.

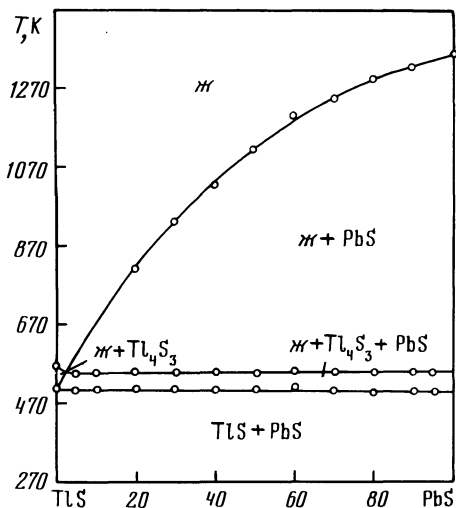
При 298 К заметная область гомогенности существует только на основе $I1_2S$ [50]. Область твердых растворов на основе PbS вытянута узкой полосой вдоль разреза PbS-I1S [51]. Растворимость I1 в PbS при комнатной температуре составляет 0,23 %, а при 730 К - 0,46 %.

Исходные образцы отжигали при температурах ниже температур солидуса в течение 300-500 ч [50]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА,



Р и с. 9.14. Диаграмма состояния системы $2\text{PbS}-\text{TlBiS}_2$ [52]

1 - ДТА, 2 - РФА



Р и с. 9.15. Политермическое сечение $\text{PbS}-\text{TlS}$ [50]

[49]. В твердом состоянии образцы системы состоят из механической смеси PbS и TlS . Растворимость TlS в PbS при 500 К составляет 7,5 %, а при комнатной температуре - 4,8 % [49,51].

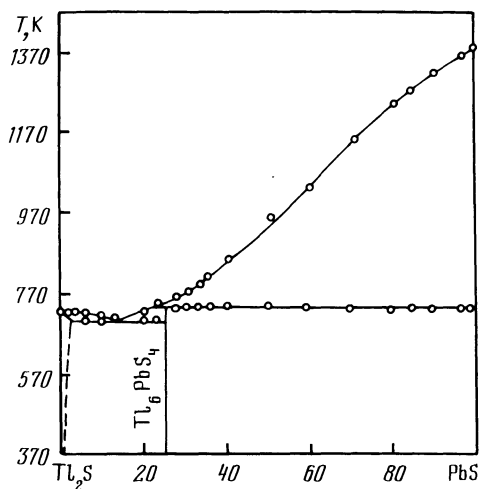
Исходные образцы отжигали при температурах ниже температуры солидуса в течение 300-500 ч [50].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности, термоЭДС и ЭДС концентрационных цепей [49,50].

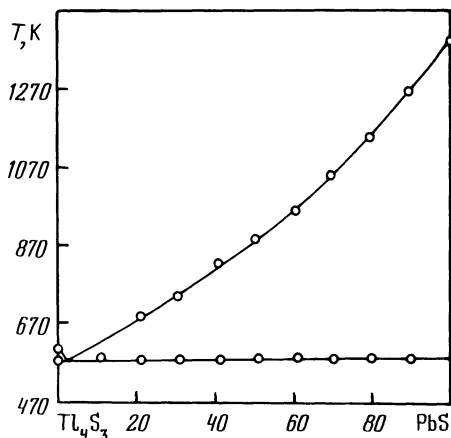
Система $\text{PbS}-\text{Tl}_2\text{S}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{Tl}_2\text{S}$ представлена на рис. 9.16 [54, 55]. В системе образуется соединение Tl_6PbS_4 , плавящееся инконгруэнтно при 738 К [55] (Tl_4PbS_3 , плавящееся инконгруэнтно при 733 К и претерпевающее полиморфное превращение при 693 К [54]). Эвтектика содержит 13 % PbS и кристаллизуется при 703 К [55] (10 % PbS и 689 К [54]). По мнению [55] термический эффект при 693 К [54] обусловлен плавлением эвтектики в системе $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_6\text{PbS}_4$ и появляется на термограммах в связи с неравновесной кристаллизацией. Растворимость PbS в Tl_2S составляет 2,8% при 700 К и 0,5 % при комнатной температуре [55] (8 % при 620 К и 9 % при 690 К [54]), а растворимость Tl_2S в PbS при 740 К составляет 0,72 % и 0,54 % при комнатной температуре [51].

Исходные образцы отжигали при 620 К в течение 300 ч [54]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [54,55].



Р и с. 9.16. Диаграмма состояния системы $\text{PbS-Tl}_2\text{S}$ [55]



Р и с. 9.17. Диаграмма состояния системы $\text{PbS-Tl}_4\text{S}_3$ [50]

Система $\text{PbS-Tl}_4\text{S}_3$

Система $\text{PbS-Tl}_4\text{S}_3$ является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Tl-S в связи с инконгруэнтным характером плавления Tl_4S_3 (рис. 9.17) [50]. В твердом состоянии (при температурах ниже 568 К) образцы системы состоят из механической смеси фаз PbS и Tl_4S_3 .

Исходные образцы отжигали при температурах ниже температур солидуса в течение 300-500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей [50].

Системы $\text{PbS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)

В системах образуются соединения PbLn_2S_4 , кристаллизующиеся в кубической структуре типа Th_3P_4 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) или в ромбической структуре типа CaFe_2O_4 ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 9.1 [56]. В случае $\text{Ln} = \text{La, Ce,}$

Т а б л и ц а 9.1

Параметры элементарной ячейки соединений PbLn_2S_4 [56]

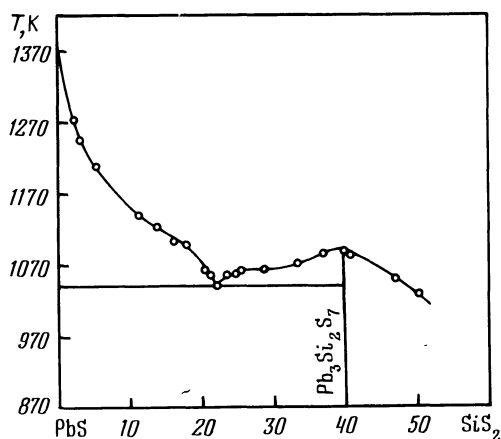
Соединение	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Соединение	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
PbLa_2S_4	8,767	-	PbHo_2S_4	11,89	14,25
PbCe_2S_4	8,705	-	PbEr_2S_4	11,85	14,17
PbPr_2S_4	8,675	-	PbTm_2S_4	11,83	14,10
PbNd_2S_4	8,632	-	PbYb_2S_4	11,78	14,08
PbSm_2S_4	8,572	-	PbLu_2S_4	11,78	14,07
PbGd_2S_4	8,522	-			

Pr, Nd, Sm, Gd твердые растворы со структурой типа Th_3P_4 образуются в интервале 0-50 % PbS (от Ln_2S_3 до PbLn_2S_4). Для Tb, Dy и Ho область твердых растворов со стороны Ln_2S_3 не достигает состава PbLn_2S_4 : для Tb твердый раствор имеет предельный состав $\text{PbS} \cdot 1,70\text{Tb}_2\text{S}_3$, для Dy - $\text{PbS} \cdot 1,25\text{Dy}_2\text{S}_3$ и для Ho - $\text{PbS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$.

При Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu со стороны PbS имеется область твердых растворов с кубической структурой типа NaCl.

Система PbS-SiS₂

Диаграмма состояния системы PbS-SiS₂ представлена на рис. 9.18 [57]. В системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $3\text{PbS} \cdot 2\text{SiS}_2$. Система исследована методами ДТА и МСА [57].



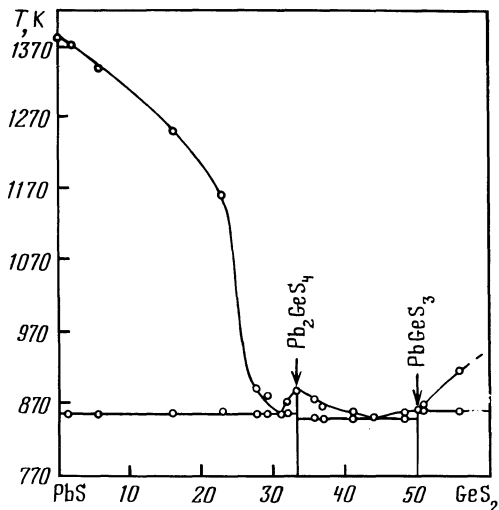
Р и с. 9.18. Часть диаграммы состояния системы PbS-SiS₂ [57]

Система PbS-GeS₂

Диаграмма состояния системы PbS-GeS₂ представлена на рис. 9.19 [57]. В системе образуются два соединения: Pb_2GeS_4 ярко-красного цвета, плавящееся конгруэнтно при 894 К [57] и кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 7,97 \text{ \AA}$, $b = 8,93 \text{ \AA}$, $c = 10,88 \text{ \AA}$, $\beta = 114,17^\circ$ [58]; PbGeS_3 желтого цвета, плавящееся incongruently при 866 К [57] и кристаллизующееся в моноклинной структуре [59-61] с параметрами $a = 7,27 \text{ \AA}$, $b = 10,50 \text{ \AA}$, $c = 6,88 \text{ \AA}$, $\beta = 105,0^\circ$ [60] ($a = 7,224 \text{ \AA}$, $b = 10,442 \text{ \AA}$, $c = 6,825 \text{ \AA}$, $\beta = 105,7^\circ$ [61]), рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,04 и 5,05 г/см³ [61] соответственно. Соединение $3\text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$ в системе не обнаружено [57]. В интервале 0-25 % GeS₂ образцы достаточно устойчивы на влажном воздухе, а при большем содержании GeS₂ взаимодействуют с влагой с образованием H₂S.

Соединение Pb_2GeS_4 получали методом закалки от температур, превышающих 870 К [58]. Система исследована методами ДТА и МСА [57].

Р и с. 9.19. Часть диаграммы состояния системы $\text{PbS}-\text{GeS}_2$ [57].



Система $\text{PbS}-\text{SnS}_2$

В системе $\text{PbS}-\text{SnS}_2$ образуется соединение PbSnS_3 , разлагающееся при 1010 К [62] и кристаллизующееся в ромбической структуре [59,62,63] с параметрами элементарной ячейки $a = 8,738 \text{ \AA}$, $b = 3,792 \text{ \AA}$, $c = 14,052 \text{ \AA}$ [62,63], рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,01 и 5,96 г/см³ [62]. Соединения Pb_2SnS_4 и PbSn_2S_4 в системе не обнаружены [64].

В результате изучения процессов соосаждения в системе $\text{PbS}-\text{SnS}_2$ установлено, что при соотношениях $\text{Pb}/\text{Sn} < 0,2$ возможно образование твердых растворов на основе SnS_2 [65].

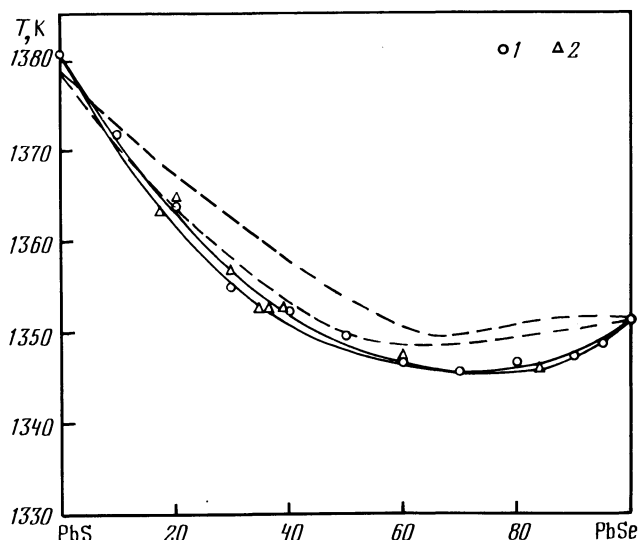
Соединение PbSnS_3 получали путем взаимодействия исходных компонентов при 770-1070 К и $2 \cdot 10^6$ кПа [63]. Система исследована методами ДТА и РФА [62].

Система $\text{PbS}-\text{SnCl}_2$

Система $\text{PbS}-\text{SnCl}_2$ является неквазибинарным диагональным сечением тройной взаимной системы Pb, Sn и S, Cl [66]. Обменное взаимодействие в системе начинается при 519 К.

Система $\text{PbS}-\text{PbSe}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{PbSe}$ (рис. 9.20) принадлежит к типу III по классификации Розебома [67,68]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой типа NaCl [67-72]. Минимум находится при 73 % PbSe и 1349 К [67]. Кривая солидуса построена по данным электронного микроанализа начальных частей слитков твердых растворов различного состава, полученных методом Бриджмена.



Р и с. 9.20. Диаграмма состояния системы PbS-PbSe [67,68].
1 - ДТА, 2 - электронный микроанализ, пунктир - [68]

На рис. 9.21 представлена поверхность ликвидуса системы PbS-Pb-PbSe, причем пунктирными линиями изображены линии "изомолярности", соединяющие точки поверхности ликвидуса, находящиеся в равновесии с твердой фазой с одинаковым содержанием серы [73,74].

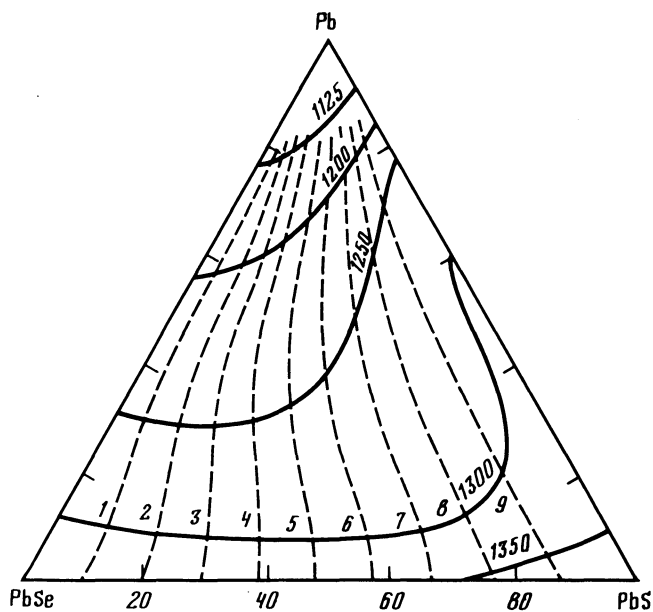
Исходные образцы отжигали при 670-920 К в течение 1-6 месяцев [68]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро-твердости [67-74].

Система PbS-PbTe

Диаграмма состояния системы PbS-PbTe (рис. 9.22) принадлежит к типу III по классификации Розебома [75,76]. Минимум находится при 65 % PbTe и 1144 К. В твердом состоянии наблюдается распад твердых растворов [70-72, 75-79]. "Купол распада" имеет максимум при 30 % PbTe и 1078 К [75,76] (35 % PbTe и 1118 К [78]). При 670 К двухфазная область находится в интервале 1-96,5 % PbTe [75,76].

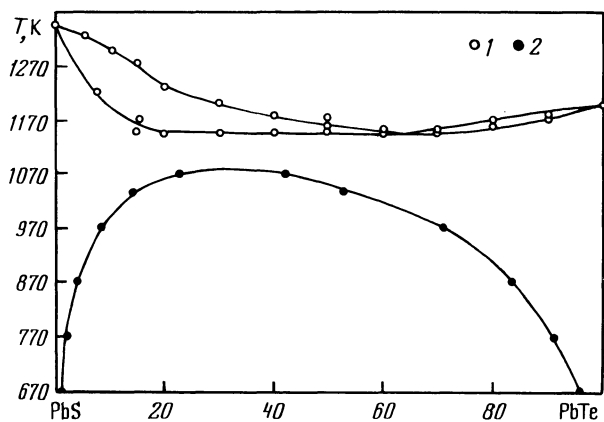
Поверхность ликвидуса системы PbS-Pb-PbTe состоит из областей первичной кристаллизации твердых растворов на основе PbTe и на основе PbS (рис. 9.23) [80,81]. Область гомогенности твердых растворов $Pb_{1-y}(S_{0,05}Te_{0,95})$ в интервале 860-1040 К изучена в [73,82]. В однофазной области параметр элементарной ячейки [75] и ширина запрещенной зоны [83] в зависимости от состава изменяются почти линейно.

Исходные образцы отжигали при 820, 870, 920, 970, 1020, 1045 и 1070 К в течение 360 ч [76] (при 770, 870, 970 и 1070 К в течение 150 и 720 ч [78]; при 1120 К в течение 50-100 ч [77]).



Р и с. 9.21. Поверхность ликвидуса
тройной системы PbS-Pb-PbSe [73,
74]

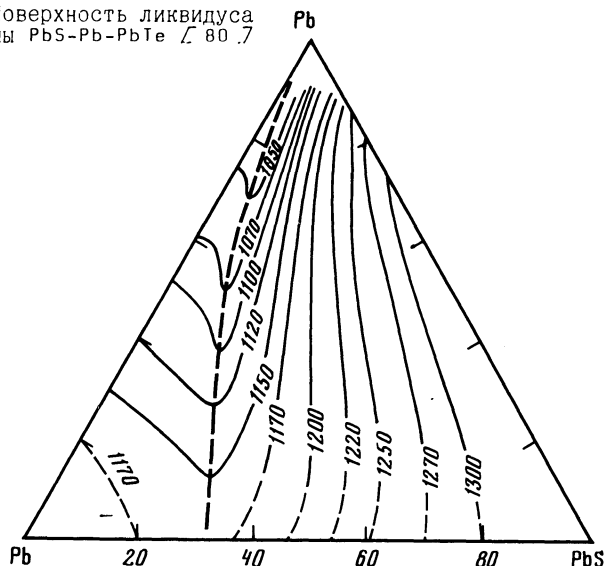
1 - $x=0,1$, 2 - $x=0,2$, ... 9 -
 $x=0,9$



Р и с. 9.22. Диаграмма состояния системы PbS-PbTe [75]

1 - ДТА, 2 - РФА

Р и с. 9.23. Поверхность ликвидуса
тройной системы PbS-Pb-PbTe [80].
[80]



Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро-
твердости и с помощью рентгеновского микроанализа [70-73, 75, 77, 78].

Система PbS-PbCl_2

Диаграмма состояния системы PbS-PbCl_2 (рис. 9.24) эвтектического типа [22,24,84,85]. Эвтектика содержит 24,7 % (22 мас.%) PbS и кристаллизуется при 715 К [22] (18 % PbS и 723 К [85]; 726 К [66]). В системе образуется соединение $2\text{PbS} \cdot 5\text{PbCl}_2$ желто-лимонного цвета, разлагающееся при 453 К [84] (согласно [24] соединение плавится инконгруэнтно при 823 К), устойчивое на воздухе, но разлагающееся холодной водой. По данным [85] в системе обнаружено соединение Pb_4SCl_6 , кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,23 \text{ \AA}$, $b = 9,22 \text{ \AA}$, $c = 14,96 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,10 и 6,08 г/см³. Взаимная растворимость исходных компонентов незначительна [24].

Растворимость Pb в расплавах PbS-PbCl_2 при температурах ниже 856 К не превышает 0,02 % и увеличивается с повышением температуры и увеличением содержания PbS достигая 0,65 % при 50 % PbS и 1159 К [86].

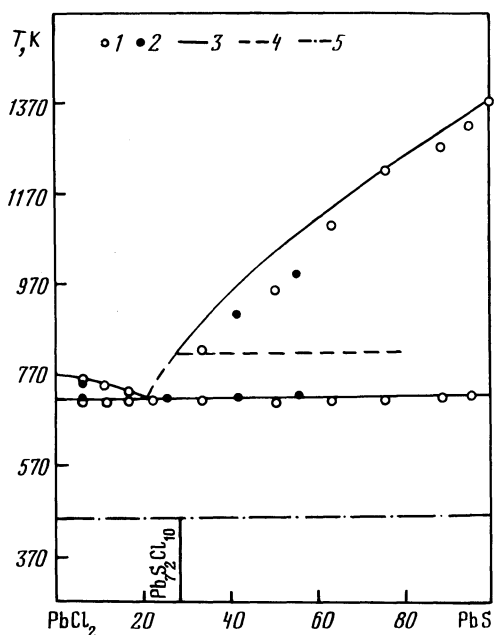
Соединение $2\text{PbS} \cdot 5\text{PbCl}_2$ получали методом закалки расплавленных образцов от 1270-1370 К в воду со льдом. Растворимость Pb в расплавах PbS-PbCl_2 определяли весовым методом. Для достижения равновесия образцы выдерживали при заданной температуре в течение нескольких дней [86]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [22,24,84,85].

Система PbS-PbBr_2

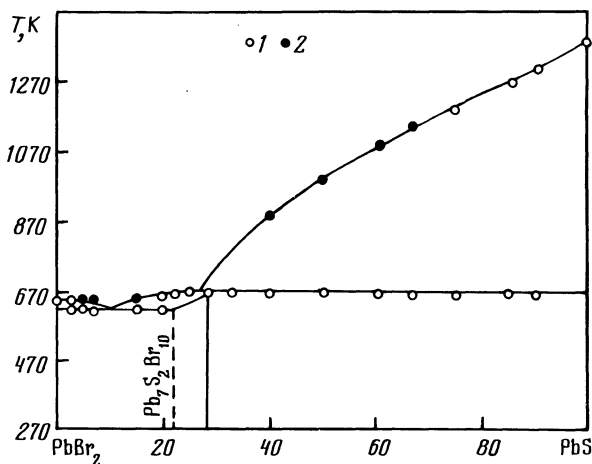
Диаграмма состояния системы PbS-PbBr_2 представлена на рис. 9.25 [84,87]. Эвтектика содержит 9 % PbS и кристаллизуется при 622 К. В

Р и с. 9.24. Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{PbCl}_2$

1 и 2 - [22],
3 и 4 - [24], 5 -
[84]



системе образуется соединение $\text{Pb}_{7-x}\text{S}_{2-2x}\text{Br}_{10+2x}$, плавящееся инконгруэнтно при 667 К (654 К [85]), имеющее область гомогенности около 7 % и кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 12,27 \text{ \AA}$, $c = 4,318 \text{ \AA}$ [87-89]. При $x = 0$ (26,8 % PbS) соединение $\text{Pb}_7\text{S}_2\text{Br}_{10}$ образует иглообразные кристаллы красно-оранжевого цвета с рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,79 и 6,70 г/см^3 [87] (6,76 и 6,60 г/см^3 [88]; 6,82 и 6,77 г/см^3



Р и с. 9.25. Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{PbBr}_2$ [87]
1 - нагревание, 2 - охлаждение

[85 7]. Это соединение устойчиво на воздухе при комнатной температуре, но разлагается холодной водой [87 7].

В тройной системе Pb-Br-S обнаружено соединение Pb_2SBr_2 , которое по спектрам отражения аналогично соединению $Pb_7S_2Br_{10}$ [90 7].

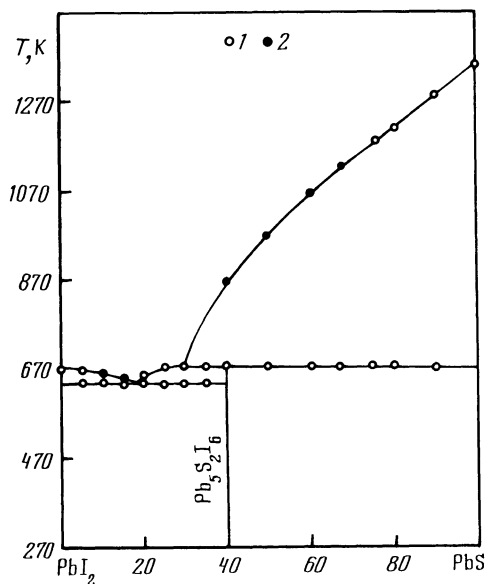
Соединение $Pb_7S_2Br_{10}$ получали отжигом смесей PbS и $PbBr_2$ при 590 К [88 7], а Pb_2SBr_2 - введением H_2S в раствор $PbBr_2$ в бензоле [90 7]. Монокристаллы $Pb_7S_2Br_{10}$ выращивали методом гидротермального синтеза, а также кристаллизацией из расплава под давлением инертного газа [89 7]. Указанные монокристаллы могут быть получены разделением исходных компонентов шихты в независимых растворителях [91 7].

Исходные образцы отжигали при 610 К в течение 1000 ч [87 7]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [85,87 7].

Система PbS-PbJ₂

Диаграмма состояния системы PbS-PbJ₂ представлена на рис. 9.26 [85, 92 7]. В системе образуется соединение $Pb_5S_2J_6$ (А) красного цвета, плавящееся инконгруэнтно при 688-691 К [85,92 7] и кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 14,33 \text{ \AA}$, $b = 4,434 \text{ \AA}$, $c = 14,53 \text{ \AA}$, $\beta = 98,0^\circ$ [85,89,93 7], рентгенографической и пикнометрической плотностью 6,79 и 6,61 г/см³ соответственно. Соединение А имеет полиморфное превращение при 563 К и является фоточувствительным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,8 эВ [89,93 7]. Растворимость PbJ₂ в PbS при 690 К составляет 0,8 % [92 7].

В тройной системе Pb-J-S образуется соединение Pb_2SJ_2 светло-красного цвета, которое по спектрам отражения аналогично соединению А, при 340 К разлагается с образованием А и кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 11,1 \text{ \AA}$, $c = 13,2 \text{ \AA}$ [90 7].



Р и с. 9.26. Диаграмма состояния системы PbS-PbJ₂ [92 7]

1 - нагревание,
2 - охлаждение

Соединение А получали отжигом смесей PbS и PbJ_2 при 620 К [88], а Pb_2SJ_2 - введением H_2S в раствор PbJ_2 в ацетоне [90]. Монокристаллы А выращивали методом гидротермального синтеза, а также кристаллизацией из расплава под давлением инертного газа [89].

Исходные образцы отжигали при 640 К в течение 1000 ч [92]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [85,92].

Система PbS-TiS_2

В системе PbS-TiS_2 образуется соединение PbTiS_3 [94-96] темно-серого металлического цвета, кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,16 \text{ \AA}$, $c = 11,752 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,74 и 5,6 г/см³ соответственно [95,96].

Соединение PbTiS_3 получали спеканием PbS и TiS_2 при 870-1070 К [95] (при 1320 К в течение 500 ч [94]).

Система PbS-ZrS_2

В системе PbS-ZrS_2 образуется соединение PbZrS_3 коричневого цвета, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 15,17 \text{ \AA}$, $b = 11,77 \text{ \AA}$, $c = 18,16 \text{ \AA}$ [95] ($a = 9,0134 \text{ \AA}$, $b = 3,7660 \text{ \AA}$, $c = 13,9237 \text{ \AA}$ / 97 /) и пикнометрической плотностью 6,1 г/см³ [95].

Соединение PbZrS_3 получали спеканием PbS и ZrS_2 при 870 и 1070 К [95,97].

Система PbS-HfS_2

В системе PbS-HfS_2 образуется соединение PbHfS_3 коричневого цвета, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 15,14 \text{ \AA}$, $b = 11,74 \text{ \AA}$, $c = 18,16 \text{ \AA}$ и пикнометрической плотностью 7,8 г/см³ [95].

Соединение PbHfS_3 получали спеканием PbS и HfS_2 при 870 и 1070 К [95].

Система $\text{PbS-NH}_4\text{NO}_3$

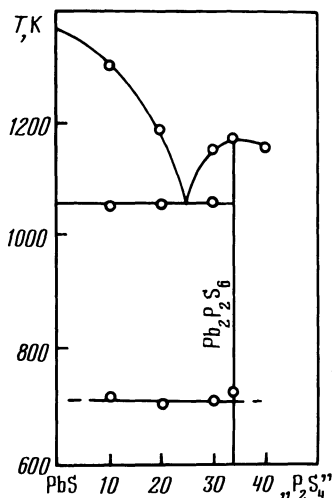
При взаимодействии PbS и NH_4NO_3 в интервале 450-650 К образуются PbSO_4 , PbO , Pb и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [98,99]. Система исследована методами ДТА, РФА и ХА [98,99].

Система $\text{PbS-P}_2\text{S}_4$

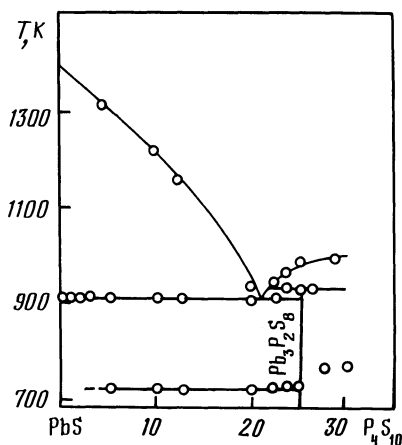
Диаграмма состояния системы $\text{PbS-P}_2\text{S}_4$ представлена на рис. 9.27 [100]. В системе образуется соединение $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ желтого цвета, плавящееся конгруэнтно при 1193 К, претерпевающее полиморфное превращение при 695 К и кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,572 \text{ \AA}$, $b = 7,441 \text{ \AA}$, $c = 11,562 \text{ \AA}$, $v = 126,21^\circ$ [100] ($a = 6,606 \text{ \AA}$, $b = 7,464 \text{ \AA}$, $c = 11,346 \text{ \AA}$, $v = 124,11^\circ$ [101];

$a = 6,62 \text{ \AA}$; $b = 7,46 \text{ \AA}$, $c = 11,37 \text{ \AA}$, $v = 124,5^\circ$ [102]), рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно $4,79$ и $4,66 \text{ г/см}^3$ [101] ($4,83$ и $4,78 \text{ г/см}^3$ [102]). Соединение $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ химически устойчиво, растворяется только в концентрированной HNO_3 , царской водке, концентрированных и расплавленных щелочах [102]. Эвтектика содержит 75 % PbS и кристаллизуется при 1055 К .

Монокристаллы $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ получали методом ХТР [101,102]. Исходные образцы отжигали при 770 К в течение двух недель [100]. Система исследована методами ДТА, РФА и измерением плотности [100].



Р и с. 9.27. Часть диаграммы состояния системы $\text{PbS}-\text{P}_2\text{S}_4$ [100]



Р и с. 9.28. Часть диаграммы состояния системы $\text{PbS}-\text{P}_4\text{S}_{10}$ [100]

Система $\text{PbS}-\text{P}_4\text{S}_{10}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{P}_4\text{S}_{10}$ представлена на рис. 9.28 [100]. Эвтектика содержит 79 % PbS и кристаллизуется при 908 К . В системе образуется соединение $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$, плавящееся инконгруэнтно при 928 (993 К [103]), претерпевающее полиморфное превращение при 708 К и кристаллизующееся в кубической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 10,9272 \text{ \AA}$ [100] ($a = 10,9393 \text{ \AA}$ [103]), рентгенографической и пикнометрической плотностью $4,769$ и $4,794 \text{ г/см}^3$ [103] ($4,78 \text{ г/см}^3$ [100]) соответственно. Растворимость P_4S_{10} в PbS достигает 2 % [100].

Соединение $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ синтезировали из элементарных компонентов при 870 К в течение недели, а его монокристаллы выращивали методом ХТР (носитель - иод) [103]. При 655 К $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ разлагается с образованием $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение двух недель [100]. Система исследована методами ДТА, РФА и измерением плотности [100].

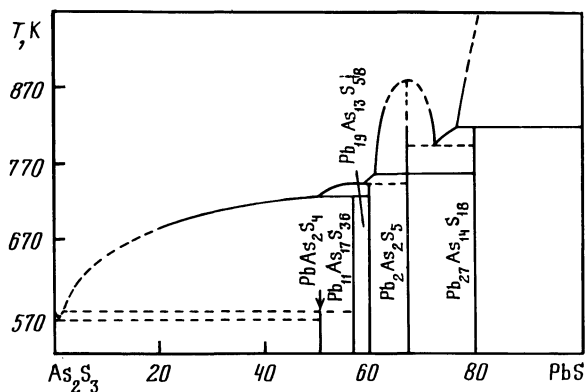
Система $\text{PbS}-\text{As}_2\text{S}_3$

В системе $\text{PbS}-\text{As}_2\text{S}_3$ образуются соединения $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, $2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ и $3\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, разлагающиеся при 730-760 К на исходные бинарные компоненты и образующиеся при сульфидировании арсенатов свинца [104,105].

В тройной системе $\text{Pb}-\text{As}-\text{S}$ твердых растворов на основе As не обнаружено [106].

Система $\text{PbS}-\text{As}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{As}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 9.29 [107]. Одна эвтектика содержит 72 % PbS и кристаллизуется при 798 К [107], а другая вырождена со стороны As_2S_3 [107,108]. В системе образуется четыре инконгруэнтно и одно конгруэнтно плавящиеся соединения (табл. 9.2).



Р и с. 9.29. Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{As}_2\text{S}_3$ [107].

Т а б л и ц а 9.2

Свойства соединений в системе $\text{PbS}-\text{As}_2\text{S}_3$ [107]

Соединение	$\text{PbS}, \%$	Параметры элементарной ячейки				$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Характер плавления
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$		
PbAs_2S_4	50,0	19,56	7,911	4,181	90	578	Инконгруэнт.
$\text{Pb}_{11}\text{As}_{17}\text{S}_{36}$	56,4	22,80	8,339	7,901	97,49	731	Инконгруэнт.
$\text{Pb}_{19}\text{As}_{13}\text{S}_{58}$	59,4	8,429	70,91	7,916	90,00	747	Инконгруэнт.
$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$	66,7	8,403	25,86	7,88	90,58	850-920	Конгруэнт
$\text{Pb}_{27}\text{As}_{14}\text{S}_{48}$	79,4	8,951	31,90	8,489	117,82	822	Инконгруэнт.

Соединение $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$ характеризуется наличием полиморфного превращения при 760 К, а $\text{Pb}_{27}\text{As}_{14}\text{S}_{48}$ - при 782 К, причем для каждого соединения обе полиморфные фазы незначительно отличаются друг от друга [107]. Согласно [104] в системе существует соединение $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{S}_6$, которое, как PbAs_2S_4 и PbAs_2S_5 , при 708 К разлагается с образованием S и тиаарсенидов свинца $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_2$, $2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_2$ и $3\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_2$. Образование химических соединений в системе $\text{PbS}-\text{As}_2\text{S}_3$ подтверждается также изучением процессов соосаждения свинца с As_2S_3 [65].

Исходные образцы отжигали при 550 К в течение 1000 ч [108]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и ХА [104, 107, 108].

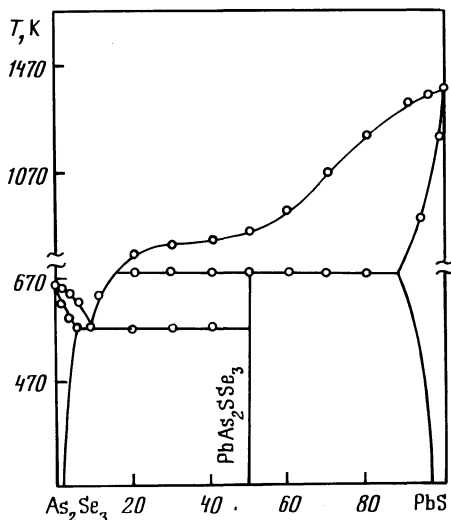
Система $\text{PbS}-\text{As}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{As}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 9.30 [109]. В системе образуется соединение $\text{PbAs}_2\text{SSe}_3$ плавящееся incongruently при 690 К. Эвтектика содержит 8 % PbS и кристаллизуется при 570 К. При комнатной температуре растворимость PbS в As_2Se_3 составляет 1,5 %, а As_2Se_3 в PbS - 2 %.

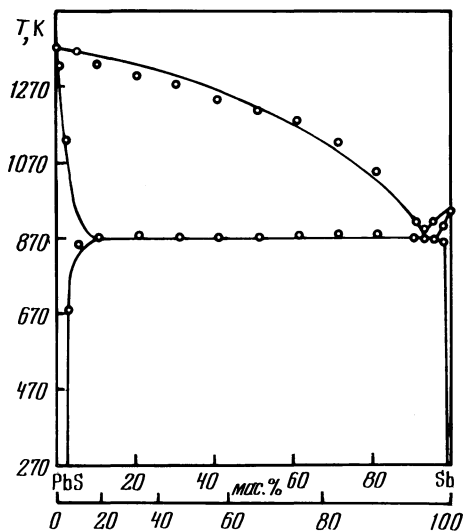
Исходные образцы отжигали при температурах ниже температуры солидуса в течение 450 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [109].

Система $\text{PbS}-\text{Sb}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{Sb}$ (рис. 9.31) эвтектического типа [110]. Эвтектика содержит 4 % (7,5 мас.%) PbS и кристаллизуется при 863 К. Растворимость Sb в PbS достигает 4 % (2 мас.%).



Р и с. 9.30. Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{As}_2\text{Se}_3$ [109]



Р и с. 9.31. Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{Sb}$ [110]

Изотермические сечения тройной системы Pb-Sb-S при 570, 670, 770, 880, 905, 970 и 1320 К построены в работах [III, II2]. Тройная эвтектика $\text{Sb} + \text{PbSb}_2\text{S}_4 + \text{Sb}_2\text{S}_3$ кристаллизуется при 753 К, а $\text{PbS} + \text{Pb} + \text{Sb}$ - при 513 К и содержит 77,8 % Pb, 16,5 % Sb и 5,7 % S (88 мас.% Pb, II мас.% Sb и I мас.% S) [III].

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 100 ч [II0].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, термоЭДС и с помощью электронного микроанализа [II0, III].

Система $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$

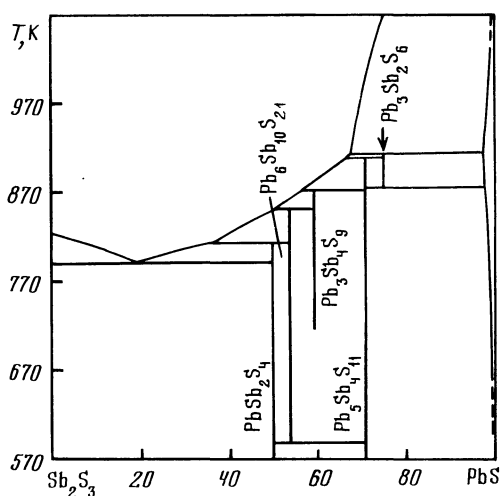
Диаграмма состояния системы $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 9.32 [III-II4]. В системе образуется целый ряд инконгруэнтно плавящихся соединений [I6, III-II2]. Эвтектика содержит 20 % PbS и кристаллизуется при 796 К [III].

Соединение $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_6$ плавится инконгруэнтно при 915 К [III] (910 К [II3]) и разлагается при 878 К [III] (894 К [II3]).

Соединение $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ плавится инконгруэнтно при 911 К [III] (904 К [II3], 907 К [II2], 915 К [II5]), характеризуется наличием полиморфного превращения при 733 К и имеет ширину запрещенной зоны 1,32 эВ [II5]. Максимальная растворимость Sb_2S_3 в $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ при 778 К составляет 2,5 % [II3]. Это соединение кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 21,50 \text{ \AA}$, $b = 23,47 \text{ \AA}$, $c = 8,05 \text{ \AA}$, $\beta = 99,26^\circ$ [I6].

Соединение $\text{Pb}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$ плавится инконгруэнтно при 876 К [III] (870 К [II3]) и разлагается при 698 К [III, II2] (778 К [II3]).

Соединение $\text{Pb}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ плавится инконгруэнтно при 855 К [III, II3], разлагается при 591 К [III] и кристаллизуется в триклинной структуре с параметрами $a = 16,41 \text{ \AA}$, $b = 17,89 \text{ \AA}$, $c = 4,02 \text{ \AA}$, $\alpha = 99,24^\circ$, $\beta = 95,76^\circ$, $\gamma = 89,46^\circ$ [I6].



Р и с. 9.32. Диаграмма состояния системы $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ [III]

Соединение PbSb_2S_4 [III, II3, II6] ($\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$ [II2, II7, II8]) плавится инконгруэнтно при 818 К [III, II3] (813 К [II2]) и кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами $a = 44,13 \text{ \AA}$, $c = 8,64 \text{ \AA}$ [I6] ($a = 22,148 \text{ \AA}$, $c = 4,333 \text{ \AA}$ [II7]; $a = 22,126 \text{ \AA}$, $c = 4,342 \text{ \AA}$ [II6]), рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 5,16 и 5,36 г/см³ [II7]. Ширина области гомогенности PbSb_2S_4 не превышает 1,5 % [II3]. Электронно-микроскопическое исследование PbSb_2S_4 выявило существование микродоменов, обладающих сверхструктурой с параметрами $a = 38,323 \text{ \AA}$, $c = 8,684 \text{ \AA}$ [II6].

Кроме указанных на диаграмме состояния соединений в литературе имеются сведения еще о трех соединениях: $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами $a = 16,16 \text{ \AA}$, $b = 13,75 \text{ \AA}$, $c = 4,30 \text{ \AA}$, $\beta = 91,24^\circ$ (в ромбической структуре с параметрами $a = 19,808 \text{ \AA}$, $b = 4,042 \text{ \AA}$, $c = 11,353 \text{ \AA}$ [II9]), рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,692 и 5,78 г/см³ соответственно [I20]; $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{17}$, кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами $a = 13,628 \text{ \AA}$, $b = 11,943 \text{ \AA}$, $c = 21,285 \text{ \AA}$, $\beta = 90,55^\circ$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,81 и 5,73 г/см³ соответственно [I21] и $\text{Pb}_7\text{Sb}_{12}\text{S}_{25}$, плавящееся инконгруэнтно при 855 К [II2].

В неравновесных условиях со стороны Sb_2S_3 образуются различные дефектные структуры [I22].

Согласно [I23] в системе $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ образуются соединения PbSb_2S_4 и $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$, плавящиеся конгруэнтно соответственно при 1073 и 893 К. Эвтектики содержат 22, 40 и 80 % Sb_2S_3 и кристаллизуются соответственно при 923, 823 и 773 К.

Область твердых растворов на основе PbS не превышает 2 % при 670 К, 3 % при 870-910 К и достигает 5 % при эвтектической температуре [III-II3, I23], а растворимость PbS в Sb_2S_3 при 790 К не превышает 2 % [II2, II3].

Исходные образцы отжигали при 620 К [I23]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, электронной микроскопии, а также измерением микротвердости и с помощью электронного микроанализа [III-II3, I22, I23].

Система PbS-SbJ_3

В системе PbS-SbJ_3 образуется соединение $\text{Pb}_2\text{SbS}_2\text{J}_3$, плавящееся при 683 К и кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,334 \text{ \AA}$, $b = 14,195 \text{ \AA}$, $c = 16,552 \text{ \AA}$ [I24, I25]. Указанное соединение имеет заметную область гомогенности по разрезу $\text{PbJ}_2\text{-PbSb}_2\text{S}_4$. По данным [I25] в системе обнаружено также соединение $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_4\text{S}_{11}\text{J}_{12}$.

Система $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$ приведена в работах [II, I3, I24-I30]. Эвтектика содержит 24 % PbS и кристаллизуется при 995 К [I28] (21 % PbS и 986 К [II, I29]; 23 % PbS и 1003 К [I26, I27]).

В системе образуется 5 инконгруэнтно плавящихся соединений. Соединение PbBi_2S_4 [II, I3, I6, 2I, II4, II5, I26-I29, I3I-I34] плавится инконгруэнтно при 1023 К [II, I3, I28, I29] (1028 К [II4, II5], 998 К [I33]) и кристаллизуется в ромбической структуре [I3, I6, 2I, I33, I34] с параметрами элементарной ячейки $a = 11,753 \text{ \AA}$, $b = 14,612 \text{ \AA}$, $c = 4,087 \text{ \AA}$ [I3I] ($a = 11,61 \text{ \AA}$, $b = 13,57 \text{ \AA}$, $c = 4,08 \text{ \AA}$ [I6]; $a = 11,59 \text{ \AA}$, $b = 14,36 \text{ \AA}$, $c = 4,14 \text{ \AA}$ [I33]; $a = 11,79 \text{ \AA}$, $b = 14,59 \text{ \AA}$, $c = 4,10 \text{ \AA}$ [I34]; $a = 11,73 \text{ \AA}$, $b = 14,47 \text{ \AA}$, $c = 4,08 \text{ \AA}$ [I3]), рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 7,18 (7,136 [I29]) и 7,12 г/см³ [I33]. Соединение PbBi_2S_4 имеет определенную область гомогенности [I3, I26, I28, I29]. Его состав смещен в сторону большего содержания Bi_2S_3 [I28] и при 1009 К PbBi_2S_4 содержит около 2 % Bi_2S_3 [I26].

Соединение $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$ плавится инконгруэнтно при 1107 К [II, I29] (1104 К [I28], 1102 К [I3]), содержит 80 % PbS [I3, I27], кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами $a = 13,71 \text{ \AA}$, $b = 31,46 \text{ \AA}$, $c = 4,13 \text{ \AA}$ [I6] ($a = 13,51 \text{ \AA}$, $b = 23,41 \text{ \AA}$, $c = 4,11 \text{ \AA}$ [I35]) и разлагается при температурах ниже 750 К [I3, I28]. Иногда этому соединению приписывают формулу $\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$ [I3, I20, I28] или $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ [II, 2I, I36], первая из которых лучше описывает состав соединения при высоких температурах, а вторая - при низких [I26].

Соединение $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ плавится инконгруэнтно при 1089 К [II, I3, I29] (1079 К [I27], 1077 К [I28], 1053 К [I33]), кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами $a = 13,47 \text{ \AA}$, $b = 20,75 \text{ \AA}$, $c = 4,13 \text{ \AA}$ [I6] ($a = 12,80 \text{ \AA}$, $b = 31,12 \text{ \AA}$, $c = 4,78 \text{ \AA}$ [I33]), рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,92 и 5,95 г/см³ соответственно [I33]. Область гомогенности при 1020 К находится в интервале 25-29 % Bi_2S_3 [I3] (26-31 % Bi_2S_3 [I29]).

Соединение PbBi_4S_7 плавится инконгруэнтно при 1009 К [II, I26-I29] (1003 К [I3]), кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами $a = 13,461 \text{ \AA}$, $b = 12,371 \text{ \AA}$, $c = 4,028 \text{ \AA}$, $\beta = 99,19^\circ$ [I3I] (в ромбической структуре с параметрами $a = 7,74 \text{ \AA}$, $b = 6,92 \text{ \AA}$, $c = 6,00 \text{ \AA}$ [I33]), рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,78 и 6,97 г/см³ [I33]. При 950 К это соединение разлагается с образованием Bi_2S_3 и PbBi_2S_4 [II, I3, I26-I29]. Соединение PbBi_4S_7 содержит 33-35 % PbS [I3, I28] и при 1000 К растворяет до 8 % Bi_2S_3 [I26].

Соединение $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ при понижении температуры ниже 1030 К изменяет свой состав сначала до $\text{Pb}_8\text{Bi}_6\text{S}_{17}$, а затем до $\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ [I26]. В связи с этим его не удалось получить путем отжига исходных компонентов при 470-870 К [I3, I28], хотя согласно [I3] верхняя граница стабильности $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ в присутствии паров серы составляет $700 \pm 25 \text{ K}$. Соединение $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами $a = 19,098 \text{ \AA}$, $b = 23,890 \text{ \AA}$, $c = 4,057 \text{ \AA}$ [I37] ($a = 19,101 \text{ \AA}$, $b = 23,913 \text{ \AA}$, $c = 4,061 \text{ \AA}$ [I38]) и рентгенографической плотностью 7,17 г/см³ [I37].

Кроме вышеуказанных соединений отмечается также существование $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{S}_{14}$, $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{S}_{15}$, $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$ [21], $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ (ромбическая структура, $a = 13,278 \text{ \AA}$, $b = 36,768 \text{ \AA}$, $c = 4,034 \text{ \AA}$), $\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$ (ромбическая структура, $a = 13,366 \text{ \AA}$, $b = 59,542 \text{ \AA}$, $c = 4,060 \text{ \AA}$) [131] и $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{S}_8$ (ромбическая структура, $a = 13,56 \text{ \AA}$, $b = 28,05 \text{ \AA}$, $c = 4,14 \text{ \AA}$) [135]. Предполагается, что некоторые из этих соединений существуют в твердой фазе при достаточно низких температурах, в связи с чем при их получении трудно достичь равновесного состояния [21].

Согласно [21,133] диаграмма состояния системы $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$ эвтектического типа с перитектическими превращениями и образованием конгруэнтно плавящегося при 1063 К соединения PbBi_4S_7 . Эвтектики содержат 40 и 84 % Bi_2S_3 и кристаллизуются соответственно при 863 и 953 К [133].

Растворимость Bi_2S_3 в PbS достигает 10 % при 1110 К и 2 % при 670 К [11,128,129] (11 % при 1000 К [127]; 9 % при 1070 К и 1-3 % при 670 К [21]; 7,5 % при 1050 К и 5 % при 770 К [133]), а растворимость PbS в Bi_2S_3 при эвтектической температуре составляет 6 % [133] (0,8 % [129]).

Изотермические сечения тройной системы Pb-Bi-S при некоторых температурах приведены в работах [13,127].

Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 1000 ч [128] (при 770 К в течение 350 ч [133]; при 1070 К в течение недели [136]; при 998 К в течение трех дней [131]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и ХА, а также измерением микротвердости и плотности [11,13,21,126-129,131,133,136].

Система $\text{PbS-Bi}_2\text{Te}_3$

В системе $\text{PbS-Bi}_2\text{Te}_3$ образуется соединение $\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{Te}_3$, плавящееся инконгруэнтно при 848 К и образующее эвтектику с Bi_2Te_3 при 835 К (рис: 9.33) [139]. Система исследована методами ДТА и РФА.

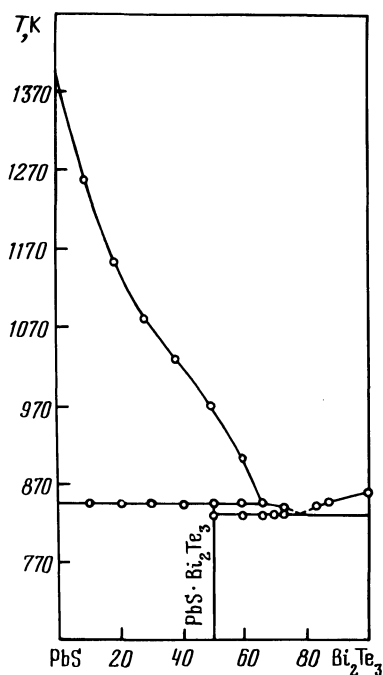
Система PbS-NbS_2

В системе PbS-NbS_2 образуются соединения PbNbS_3 и PbNb_2S_5 кристаллизующиеся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 23,162$ и $23,280 \text{ \AA}$, $b = 5,790$ и $5,777 \text{ \AA}$, $c = 23,901$ и $35,84 \text{ \AA}$ соответственно [140]. В тройной системе Pb-Nb-S образуется соединение $\text{Pb}_{0,15}\text{Nb}_3\text{S}_4$, кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами $a = 9,626 \text{ \AA}$, $c = 3,390 \text{ \AA}$ и рентгенографической плотностью $5,37 \text{ г/см}^3$ [141].

Соединения PbNbS_3 и PbNb_2S_5 получали нагреванием соответствующих смесей элементарных веществ при 1170 К в течение 15 дней с последующим отжигом при 570 К, а $\text{Pb}_{0,15}\text{Nb}_3\text{S}_4$ - методом ХТР (носитель - хлор) [140,141].

Система PbS-TaS_2

В системе PbS-TaS_2 образуется соединение PbTaS_3 , кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 11,44 \text{ \AA}$,



Р и с. 9.33. Диаграмма состояния системы $\text{PbS-Bi}_2\text{Te}_3$ [139]

$b = 6,29 \text{ \AA}$, $c = 11,97 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью $7,51$ и $7,32 \text{ г/см}^3$ соответственно [94].

Соединение PbTaS_3 получали отжигом смеси исходных бинарных компонентов при 1320 K в течение 500 ч [94].

Система PbS-O_2

Конечным продуктом взаимодействия PbS с газовой средой, содержащей O_2 и несколько процентов SO_2 , является PbSO_4 [142]. При 1170 K взаимодействие PbS с PbSO_4 или PbO , образующимися в системе, протекает с образованием Pb и выделением SO_2 . При 1370 K все соединения, за исключением PbSO_4 , находятся в расплавленном состоянии. При этой температуре становится возможной реакция $\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{Pb} + \text{SO}_2$.

Система PbS-Mo

В тройной системе Pb-Mo-S образуется соединение $\text{Pb}_x\text{Mo}_y\text{S}_{8-y}$ ($0,9 \leq x \leq 1,1$ и $0,4 \leq y \leq 0,1$) [143-150], кристаллизующееся в ромбоэдрической структуре. В области гомогенности угол α изменяется от $89,25$ до $89,50^\circ$, параметр a достигает максимального значения при составе $\text{Pb}_x\text{Mo}_y\text{S}_7$ [144] ($a = 6,544 \text{ \AA}$ [143]; $a = 6,551 \text{ \AA}$ [147]; $a = 6,5382 \text{ \AA}$ [148]).

Согласно [149] указанное соединение кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 9,2073 \text{ \AA}$, $c = 11,4702 \text{ \AA}$.

Соединение $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ плавится инконгруэнтно при 1803 К [144] и характеризуется переходом в сверхпроводящее состояние при 14,1-14,5 К [147]. Его рентгенографическая и пикнометрическая плотность равны соответственно 6,06 (6,15 [148]) и $6,10 \text{ г/см}^3$ [143].

Изотермические сечения тройной системы $\text{Pb}-\text{Mo}-\text{S}$ при 1170, 1270 и 1320 К построены в работе [150]. Соединение $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ синтезировали из PbS и Mo при постепенном нагревании с выдержкой в течение 16 ч при 850 К, в течение 22 ч при 1120 К и в течение 3 ч при 1370 К [147], а его монокристаллы выращивали методом ХТР (носитель - PbBr_2) [145, 146] или кристаллизацией из раствора в расплаве $\text{SnMo}_6\text{Se}_{8-y}$, или $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ [144].

Исходные образцы отжигали при 1370-1520 К в течение 30 ч [144] (при 1320 К в течение 48 ч [150]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и ХА [144, 148, 150].

Система $\text{PbS}-\text{MnS}$

Система $\text{PbS}-\text{MnS}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Mn}-\text{S}$ [151]. Растворимость MnS в PbS при 1200 К составляет 2 %, при 1140 К - 6 %, при 990 К - 3 % и при 850 К - 1 %. На рентгенограммах образцов, содержащих 65 % PbS , отмечено появление рефлексов не описанной в литературе фазы. С увеличением содержания MnS интенсивность этих рефлексов возрастает, а интенсивность линий, принадлежащих твердому раствору $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, уменьшается. На стенках ампул обнаружен элементарный свинец.

Исходные образцы отжигали при 850, 990, 1140 и 1200 К в течение 1100, 400, 200 и 150 ч соответственно и исследовали методом РФА [151].

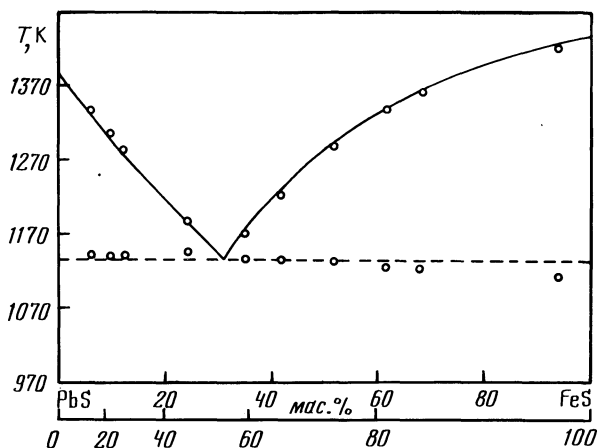
Система $\text{PbS}-\text{Fe}$

Система $\text{PbS}-\text{Fe}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Fe}-\text{S}$ [151, 152]. Поверхность ликвидуса подсистемы $\text{Pb}-\text{PbS}-\text{FeS}-\text{Fe}$ характеризуется наличием трех областей первичной кристаллизации фаз PbS , FeS и Fe [151]. обменная реакция $\text{PbS} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{Pb}$ обратима. В подсистеме $\text{PbS}-\text{FeS}-\text{S}$ тройная эвтектика содержит 21,1 % Pb , 17,4 % Fe и 61,5 % S (60 мас. % Pb , 13 мас. % Fe и 27 мас. % S) [152].

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 30 дней [152]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [151, 152].

Система $\text{PbS}-\text{FeS}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbS}-\text{FeS}$ (рис. 9.34) эвтектического типа [23, 25, 152, 154]. Эвтектика содержит 53,8 % (30 мас. %) FeS и кристаллизуется при 1138 К [152] (53 % FeS и 1123 К [25]; 1133 К [154]; 1121 К [153]; 1136 К [23]). Взаимная растворимость исходных компонен-



Р и с. 9.34. Диаграмма состояния системы PbS-FeS [I52]

тов незначительна [I53]. Давление пара PbS в системе в интервале 1320-1520 К незначительно отклоняется от закона Рауля [I55].

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 30 дней [I53] (при 1110 К в течение 2-3 дней [25]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [25, I52-I54].

Система PbS-FeS₂

В системе PbS-FeS₂ при содержании 54 % PbS на термограммах образцов наблюдается сильный термический эффект при 992 К, обусловленный наличием перитектического взаимодействия, и второй термический эффект при 1000 К [I53]. Растворимость PbS в FeS₂ при 970 К незначительна.

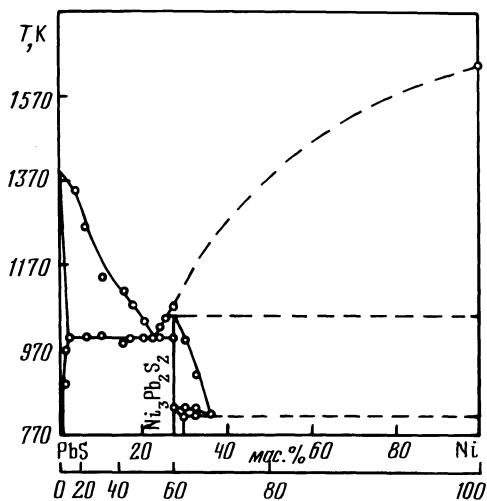
Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 30 дней. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I53].

Система PbS-Co

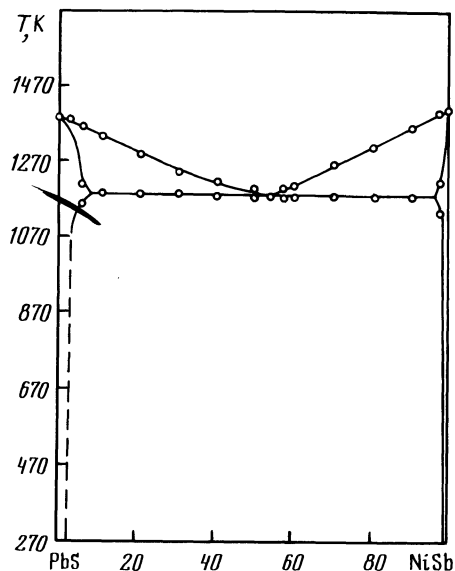
В системе PbS-Co образуется соединение Co₃Pb₂S₂, кристаллизующееся в гексагональной структуре [I56, I57]. Соединение Co₃Pb₂S₂ может быть получено взаимодействием элементарных веществ, взаимодействием Co₃S₂ и Pb или взаимодействием PbS и Co [I56].

Система PbS-Ni

Диаграмма состояния системы PbS-Ni представлена на рис. 9.35 [I58]. В системе образуется соединение Ni₃Pb₂S₂ [I56-I59], плавящееся инконгруэнтно при 1033 К. Полное плавление сплава, отвечающего составу соединения, происходит при 1073 К. На термограмме Ni₃Pb₂S₂ кроме эффектов плавления и разложения, фиксируется термический эффект при 833 К, отражающий, по-видимому, полиморфное превращение, происходящее во всех спла-



Р и с. 9.35. Диаграмма состояния системы PbS-Ni [158]



Р и с. 9.36. Диаграмма состояния системы PbS-NiSb [160]

вах с более высоким содержанием Ni и представленное на диаграмме состояния эвтектичным равновесием при 823 К. На основе $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ имеется узкая область гомогенности со стороны Ni. Эвтектика содержит 46,4 % (77,9 мас. %) PbS и кристаллизуется при 1003 К.

Соединение $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,594 \text{ \AA}$, $c = 13,165 \text{ \AA}$ [156,157] (в моноклинной структуре с параметрами $a = 9,645 \text{ \AA}$, $b = 5,577 \text{ \AA}$, $c = 5,602 \text{ \AA}$, $\beta = 125,00^\circ$ [159]).

Растворимость Ni в PbS при эвтектической температуре составляет 2,8 % [158].

Соединение $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ может быть получено взаимодействием либо элементарных веществ, либо PbS и Ni [156], либо Ni_3S_2 и Pb [156,159]. Система исследована методами ДИА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и термоЭДС [158].

Система PbS-NiSb

Диаграмма состояния системы PbS-NiSb (рис. 9.36) эвтектического типа [160]. Эвтектика содержит 46 % PbS и кристаллизуется при 1183 К. Растворимость NiSb в PbS достигает 2-3 %, а PbS в NiSb - 1 %.

Исходные образцы отжигали при 920 К в течение 100 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и термоЭДС [160].

Система PbS-Rh

В системе PbS-Rh образуется соединение $Rh_3Pb_2S_2$, кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,704 \text{ \AA}$, $c = 13,800 \text{ \AA}$ [156,157]. Указанное соединение может быть получено взаимодействием либо элементарных веществ, либо Rh_3S_2 и Pb либо PbS и Rh [156].

Система PbS-Pd

В системе PbS-Pd образуется соединение $Pd_3Pb_2S_2$, кристаллизующееся в гексагональной структуре [156,157]. Соединение $Pd_3Pb_2S_2$ может быть получено взаимодействием либо элементарных веществ, либо Pd_3S_2 и Pb, либо PbS и Pd [156].

Литература

1. Смирнов М.П., Кудряшова Л.Н. // Цв. металлы. 1956. № 12. С. 36-42.
2. Копылов Н.И. // Журн. неорган. химии. Т. 12, № 10. С. 2832-2837.
3. Pelton A.D., Flengas S.N. // Can. J. Chem. 1970. Vol. 48, N 13. P. 2016-2020.
4. Бартон П.Б., Скиппер Б.Дж. // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970. С. 211-285.
5. Wagner J.B., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1957. Vol. 104, N 8. P. 509-511.
6. Craig J.R., Kullerud G. // Amer. Miner. 1968. Vol. 53, N 1/2. P. 145-161.
7. Craig J.R., Kullerud G. // Carnegie Instn. Washington Year Book. 1965-1966. Baltimore. P. 342-344.
8. Копылов Н.И., Тогузов М.З., Минкевич С.М. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 3. С. 226-228.
9. Копылов Н.И., Тогузов М.З., Ярыгин В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21, № 6. С. 1698-1701.
10. Гусейнов Г.Д., Годжаев Э.М., Халилов Х.Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 9. С. 1569-1572.
11. Годовиков А.А., Федорова Ж.Н. // Эксперимент. исслед. по минералогии (1968-1969 г.) Новосибирск, 1969. С. 42-49.
12. Ангелова В., Димитров Р., Хекимова А. // Научн. тр. Пловдив. ун-та. Сер. Химия. 1975(1976). Т. 13, № 3. С. 313-322.
13. Craig J.R. // Miner. Deposita. 1967. Vol. 1, N 4. P. 278-306.
14. Vogel R. // Z. Metallk. 1953. Bd. 44, N 4, S. 133-135.
15. Слинкина М.В., Жуковский В.М., Жуковская А.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 6. С. 1045-1046.
16. Hoda S.N., Chang L.Y. // Amer. Miner. 1975. Vol. 60, N 7/8. P. 621-633.
17. Wernick J.H. // Amer. Miner. 1960. Vol. 45, N 5/6. P. 591-611.
18. Годовиков А.А., Ненашева С.Н. // Эксперимент. исслед. по минералогии (1968-1969 г.) Новосибирск, 1969. С. 61-64.
19. Годовиков А.А., Ненашева С.Н. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185, № 1. С. 159-162.
20. Amcoff O. // Acta Univ. upsal. Abstrs Uppsala Diss. Fac. Sci. 1978. N 494. 10 p.
21. Van Hook H.J. // Econ. Geol. 1960. Vol. 55, N 4. P. 759-788.
22. Уразов Г.Г., Соколова М.А. // Изв. СФХА. 1941. С. 317-337.
23. Справочник металлурга по цветным металлам // Под ред. Н.Н. Мурача. М.: Металлургиздат. 1947. Т. 2. 784 с.

24. Bell M.C., Flengas S.N. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. N 1. P. 27-31.
25. Dutrizac J.E. // Can. J. Chem. 1980. Vol. 58, N 7. P.739-743.
26. Бундель А.А., Вишняков А.В., Зубковская В.Н., Клыкова А.И. // Тр. Моск. хим.-технол. института им. Д.И.Менделеева. 1969. Вып. 62. С. 87-89.
27. Зубковская В.Н., Вишняков А.В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55, № 6. С. 1457-1460.
28. Calawa A.R., Mroczkowski J.A., Harman T.C. // J. Electron. Mater. 1972. Vol. 1, N 1. P. 191-201.
29. Олейник Г.С., Мизецкий П.А., Низкова А.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 11. С. 1799-1801.
30. Bethke P.M., Barton P.B. // Amer. Miner. 1971. Vol. 56. N 11/12. P. 2034-2039.
31. Kobayashi T., Susa K., Taniguchi S. // J. Phys. and Chem. Solids. 1979. Vol. 40, N 10. P. 781-785.
32. Leute V., Böttner H. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1978. Bd. 82, N 3. S. 302-306.
33. Кулаков М.П., Соколовская Ж.Д. // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20, № 8. С. 2290-2291.
34. Sharma N.C., Pandya D.K., Sehgal H.K., Chopra K.L. // Thin Solid Films. 1977. Vol. 42, N 3, P. 383-391.
35. Hagenmuller P., Chopin F., Castagna B. // C.r. Acad. sci. 1966. Vol. C262, N 5. P. 418.421.
36. Flahaut J. // Ann. Chim. 1952. Ser. 12. Vol. 7. P. 632-696.
37. Меликова З.Д., Рустамов П.Г. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27, № 5. С. 1330-1331.
38. Головей В.М., Оболенчик В.А., Головей М.И. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, № 7. С. 1976-1978.
39. Меликова З.Д., Рустамов П.Г. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28, № 6. С. 1626-1628.
40. Головей В.М., Оболенчик В.А., Лада А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17, № 3. С. 540-541.
41. Chiouler A., Mazurier A., Guittard M. // Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14, N 9. P. 1119-1124.
42. Mazurier A., Jaulmes S., Guittard M. // Acta crystallogr. 1980. Vol. B36, N 9. 1990-1993.
43. Williamson M.A., Edwards J.G. // Thermochim. acta. 1986. Vol. 107. P. 83-100.
44. Krämer V., Berroth K. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, N 3. P.299-308.
45. Рустамов П.Г., Меликова З.Д., Гамидов Р.С. // Азерб. хим. журн. 1976. № 6. С. III-III3.
46. Hahn H., Klingler W. // Z. anorg. und allg. Chem. 1950. Bd. 263, N 4. S. 177-190.
47. Ginderow D. // Acta crystallogr. 1978. Vol. B34, N 6. P. 1804-1811.
48. Рустамов П.Г., Меликова З.Д. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, № 5. С. 1432-1434.
49. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Сидорова Н.Г. и др. // Исслед. в обл. химии простых и комплексных соединений некоторых металлов. Казань, 1979. С. 224-228.
50. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24, № 9. С. 2497-2501.
51. Файзуллина Н.Р., Латыпов З.М., Савельев В.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 4. С. 678-679.
52. Гицу Д.В., Попович Н.С., Збигли К.Р., Чумак Г.Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 11. С. 2068-2069.

53. Малевский А.Ю. // Докл. АН СССР, 1966. Т. 169. № 6. С. 1324-1327.
54. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 851-853.
55. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Шипачева В.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 5. С. 893-894.
56. Patrie M., Guittard M., Pardo M.-P. // Bull. Soc. chim. France. 1969. N 11, P. 3832-3834.
57. Elli M., Mugnoli A. // Atti Acad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur. 1962(1963). Vol. 33. N 5. P. 315-319.
58. Susa K., Steinfink H. // J. Solid State Chem. 1971. Vol. 3. N 1. P. 75-82.
59. Alpen U.V., Gmelin E., Rabenau A. // J. Phys. (France). 1975. Vol. 36. N 9. Suppl. P.82.
60. Fenner J., Mootz D. // Naturwissenschaften. 1974. Bd. 61. N 3. S. 127.
61. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. // Acta crystallogr. 1974. Vol. B30. N 6. P. 1391-1395.
62. Jumas J.-c., Ribes M., Philippot E., Maurin M. // C.r. Acad. sci. 1972. Vol. C275. N 4. P. 269-272.
63. Yamaoka S., Okai B. // Mater. Res. Bull. 1970. Vol. 5 N 10. P. 789-794.
64. Bok L.D.C., Boeyens J.C.A. // J. South African Chem. Inst. 1957. Vol. 10, N 2. P. 49-53.
65. Топтыгина Г.М., Кочеткова Н.В., Евдокимов В.И. // Комплекс. использ. минеральн. сырья. 1979. № 1. С. 46-51.
66. Морозов И.С., Ли Чи-фа. // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 9, № 7. С. 1688-1692.
67. Strauss A.J., Harman T.C. // J. Electron Mater. 1973. Vol. 2, N 1. P. 71-85.
68. Simpson D.K. // Econ. Geol. 1964. Vol. 59, N 1. P. 150-153.
69. Wright H.D., Barnard W.M., Halbig J.B. // Econ. Geol. 1964. Vol. 59, N 7. P. 1424.
70. Синдеева Н.Д., Годовиков А.А. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. № 2. С. 431-434.
71. Darrow M.S., White W.B., Roy R. // J. Mater. Sci. 1969. Vol. 4, N 4. P. 313-319.
72. Громаков С.Д., Зороацкая И.В., Латыпов З.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 10. С. 2485-2487.
73. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Гаськов А.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2957-2967.
74. Кузнецова Л.А., Штанов В.И., Зломанов В.П., Кузнецов В.Л. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 3. С. 390-393.
75. Darrow M.S., White W.B., Roy R. // Mater. Sci. and Eng. 1969. Vol. 3, N 5, P. 289-292.
76. Leute V., Volkmer N. // Z. phys. Chem. (BRD). 1985. Bd, 144. S. 145-155.
77. Малевский А.Ю. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152, № 1. С. 191-193.
78. Романенко В.Н., Сидоров А.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 3. С. 432-437.
79. Darrow M.C., White W.B., Roy R. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1966. Vol. 236, N 5. P. 654-658.
80. Талакин К.Н., Цвейбак И.Я., Соколов И.А., Карпухин В.В. // Расплавы. 1987. Т. 1, № 3. С. 123-125.
81. Талакин К.Н., Цвейбак И.Я., Соколов И.А. // Расплавы. 1988. Т. 2, № 6. С. 81-83.
82. Демин В.Н., Букреева И.Г., Гаськов А.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 1. С. 33-35.

83. Касимов С., Регель А.Р., Субашиев В.К. // ФТТ. 1967. Т. 9, № 12. С. 3653-3654.
84. Новоселова А.В., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 2. С. 381-382.
85. Rabenau A., Rau H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1969. Bd. 369, N 3/6. S.295-305.
86. Bell M.C., Flengas S.N. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113, N 1. P. 31-37.
87. Новоселова А.В., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 2. С. 257-261.
88. Rabenau A., Rau H., Rosenstein G. // Naturwissenschaften. 1968. Bd. 55, N 2.S.82.
89. Пополитов В.И., Мининзон Ю.М. // Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов. М.: Наука, 1982. С. 149-157.
90. Hardt H.D., Scheepker H. // Naturwissenschaften. 1970. Bd. 57. N 1. S. 39.
91. Пополитов В.И., Мининзон Ю.М., Лобачев А.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 7. С. 1130-1135.
92. Новоселова А.В., Один И.Н., Федоссева И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 1. С. 135-137.
93. Пополитов В.И., Плахов Г.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 5. С. 726-730.
94. Новоселова А.В., Асланов Л.А. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. № 2. С. 357-360.
95. Stezzel W., Horn J. // Z. anorg. und allg. Chem. 1970. Bd. 376, N 3. S. 254-260.
96. Stezzel W. // Naturwissenschaften. 1966. Bd. 53, N 8. S. 199.
97. Lelieveld R., Ijdo D.J.W. // Acta crystallogr. 1978. Vol. B34, N 11. P. 3348-3349.
98. Hincu I. // Bull. Inst. politehn. Iasi. 1971. Sec. 2. Vol. 17. N. 3-4. P. 35-47.
99. Hincu I., Golgotiu T. // Bul. Inst. politehn. Iasi. 1973. Sec. 2. Vol. 19. N 1-2. P. 25-33.
100. Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55, № 2. С. 135-137.
101. Carpentier C.D., Nitsche R. // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9, N 4. P. 401-410.
102. Klingen W., Ott R., Hahn H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1973. Bd. 396, N 3. S. 271-278.
103. Post E., Kramer V. // Mater. Res. Bull. 1984. Vol. 19, N 12. P. 1607-1612.
104. Исабаев С.М., Жумашев К., Полукаров А.Н.// Рукопись деп. в ВНИТИ, № 5113-80 Деп.
105. Жумашев К. // Термич. анализ и фазовые равновесия. Пермь: Перм. гос. ун-т, 1983. С. 67-70.
106. Krebs H., Grün K., Kallen D., Lippert W. // Z. anorg. und allg. Chem. 1961. Bd. 308. N 1/6. S. 200-211.
107. Kutoglu A. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1969. N 2. S. 68-72.
108. Коломиец Б.Т., Поляков Ю.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 5. С. 721-724.
109. Гуршумов А.П., Мургузов М.И., Наджафова З.З. и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 1. С. 264-266.
110. Заргарова М.И., Кахраманов К.Ш., Рошаль Р.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 6. С. 1138-1139.
111. Craig J.R., Chang L.L.Y., Lees W.R. // Can. Miner. 1973. Vol.12, N 3. P. 199-206.
112. Garvin P.L. // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1973. Bd. 118, N 3. S. 235-267.
113. Salanci B., Moh G.H. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1970. N 11. S. 524-527.
114. Дмытрив А.Ю. // Рукопись деп. в УкрНИИНТИ, № 369Ук-Д83.
115. Frumar M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1969. Vol. 34, N 10. P. 2865-2872.

- I16. Tilley R.J.D., Wright A.C. // Chem. Scr. 1987. Vol. 27, N 3. P. 459-465.
- I17. Portheine J.C., Nowacki W. // Z. Kristallogr. 1975. Bd. 141, N 1/2. S. 79-96.
- I18. Harris D.C. // Can. Miner. 1965. Vol. 8, N 3. P. 381-382.
- I19. Smith P.P.K., Hyde B.G. // Acta crystallogr. 1983. Vol. C39, N 11. P. 1498-1502.
- I20. Дымитриев А.Ю. // Вестн. Львовск. политехн. ин-та. 1975. № 94. С. 14-18.
- I21. Edenharter A. // Z. Kristallogr. 1980. Bd. 151, N 3/4. S. 193-202.
- I22. Tilley R.J.D., Wright A.C. // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 64, N 1. P. 1-21.
- I23. Рустамов П.Г., Аждарова Д.С., Сафаров М.Г. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22; № 10. С. 2867-2870.
- I24. Долгих В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 7. С. 1215-1218.
- I25. Долгих В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 7. С. 1211-1214.
- I26. Salanci B. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1965. N 12. S. 384-388.
- I27. Salanci B., Moh H.G. // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1969. Bd. 112, N 1. S. 63-95.
- I28. Господинов Г.Г., Один И.Н., Новоселова А.В. // Докл. Болг. АН. 1974. Т. 27, № 7. С. 933-936.
- I29. Годовиков А.А., Кляхин В.А., Федорова Ж.Н., Лейбсон Р.М. // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1967. Т. 5. С. 10-13.
- I30. Малевский А.Ю., Рихтер Т.Л., Верес Г.И. // Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. М., 1963. Вып. 18. С. 30-43.
- I31. Tilley R.J.D., Wright A.C. // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 65, N. 1. P. 45-62.
- I32. Bok L.D.C., Wit J.H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1963. Bd. 324, N 3/4. S. 162-167.
- I33. Садыхова С.А., Сафаров М.Г., Рустамов П.Г. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22, № 10. С. 2831-2835.
- I34. Iitaka Y., Nowacki W. // Acta crystallogr. 1962. Vol. 15, N 7. P. 691-698.
- I35. Гасымов В.А., Мамедов Х.С. // Азерб. хим. журн. 1978, № 5. С. 115-119.
- I36. Prodan A., Bakker M., Versteegh M., Hyde B.G. // Phys. and Chem. Mineral. 1982. Vol. 8, N 4. P. 188-192.
- I37. Srikbishnan T., Nowacki W. // Z. Kristallogr. 1974. Bd. 140, N 1/2. S. 114-136.
- I38. Weitz G., Hellner E. // Z. Kristallogr. 1960. Bd. 113. S. 385-402.
- I39. Даценко А.М., Разважной Е.М., Чашин В.А. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та. 1981. № 120. С. 32-34.
- I40. Guemas L., Rabu P., Meerschaut A., Rouxel J. // Mater. Res. Bull. 1988. Vol. 23, N 7. P. 1061-1069.
- I41. Amberger E., Polborn K., Grimm P. // Acta crystallogr. 1985. Vol. C41, N 3. P. 306-307.
- I42. Yazawa Akira, Gubcova A. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1967. Vol. 239, N 12. P. 2004-2005.
- I43. Guillevic J., Lestrat H., Grandjean D. // Acta crystallogr. 1976. Vol. B32, N 5. P. 1342-1345.
- I44. Hauck J. // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12, N 10. P. 1015-1019.
- I45. Krabbes G., Oppermann H. // Crast. Res. and Technol. 1981. Vol. 16, N 7, p. 777-784.
- I46. Krabbes G., Oppermann H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1981. Bd. 481, N 10. S. 13-21.

- I47. Marezio M., Dernier P.D., Remeika J.P. // Mater. Res. Bull. 1973. Vol. 8, N 6. P. 657-668.
- I48. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Логвиненко З.М., Кирик С.Д. // Изв. АН СССР. неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 1. С. 23-28.
- I49. Nanjundaswamy K.S., Vasanthacharya N.Y., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 25. P. 4286-4288.
- I50. Рикель М.О., Алексеева З.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2089-2094.
- I51. Ванярко В.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В., Новожилов А.Ф. // Изв. АН СССР. неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 2. С. 313-314.
- I52. Уразов Г.Г., Воробьев П.А., Айнбиндер Я.В. // Металлургия. 1936. № 2. С. 9-26; № 3. С. 15-27.
- I53. Brett R., Kullerud G. // Econ. Geol. 1967. Vol. 62, N 3. P. 354-365.
- I54. Копылов Н.И., Смаилов Д.Б., Минкевич С.М., Тогузов М.З. // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22, № 4. С. 1069-1073.
- I55. Исакова Р.А., Шендяпин А.С., Нестеров В.Н. // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. Алма-Ата, 1964. Т. 11. С. 160-162.
- I56. Zabel M., Wandinger S., Range K.-J. // Z. Kristallogr. 1979. Bd. 149, N 1/2. S 157.
- I57. Zabel M., Wandinger S., Range K.-J. // Z. Naturforsch. 1979. Bd. B34, N 2. S.238-241
- I58. Заргарова М.И., Кахраманов К.Ш., Рошаль Р.М., Гусейнов Г.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12, № 9. С. 1557-1559.
- I59. Michelet A., Collin G. // J. Less-Common Metals. 1976. Vol. 45, N 2. P. 185-191.
- I60. Заргарова М.И., Кахраманов К.Ш., Рошаль Р.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 1. С. 165.

Г л а в а 10

СИСТЕМА НА ОСНОВЕ PbSe

Система PbSe-CuBiSe₂

В системе PbSe-CuBiSe₂ образуется соединение CuPbBiSe₃, плавящееся при 778 К и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 6,046 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,38 и 5,34 г/см³ соответственно и шириной запрещенной зоны 0,07 эВ [1].

Система PbSe-Ag

Диаграмма состояния системы PbSe-Ag представлена на рис. 10.1 [2]. Эвтектика кристаллизуется при 1015 К. В интервале 1015-1089 К наблюдается расслаивание. В тройной системе Pb-Ag-Se имеются две области расслаивания, разделенные квазибинарным сечением PbSe-Ag₂Se. В подсистеме PbSe-Ag₂Se-Se тройная эвтектика вырождена и по температуре совпадает с температурой плавления Se, в подсистеме PbSe-Ag₂Se-Ag - кристаллизуется при 929 К, а в подсистеме PbSe-Ag-Pb - 563 К.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [2].

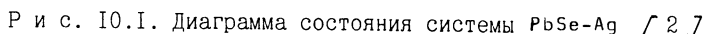
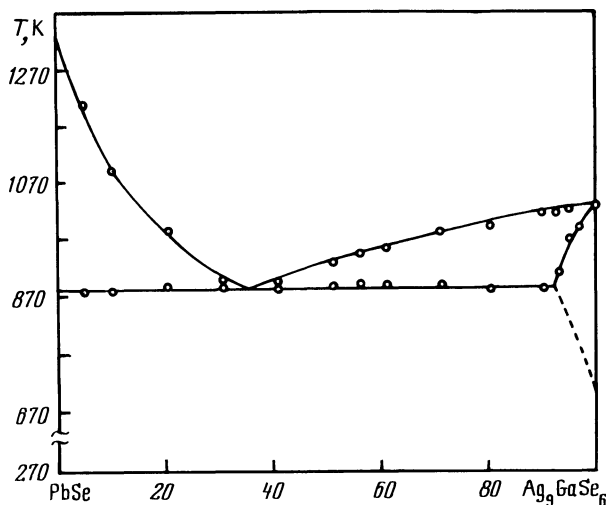


Диаграмма состояния системы PbSe-AgGaSe_2 (рис. 10.2) эвтектического типа [3]. Эвтектика содержит 45 % AgGaSe_2 и кристаллизуется при 928 К. Взаимной растворимости исходных компонентов не обнаружено.

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Ag}_9\text{GaSe}_6$ (рис. 10.3) эвтектического типа [3]. Эвтектика содержит 65 % PbS и кристаллизуется при 880 К. Со стороны Ag_9GaSe_6 существуют ограниченные твердые растворы. При комнатной температуре растворимости PbSe в Ag_9GaSe_6 не обнаружено.

The graph plots temperature $T, ^\circ K$ on the y-axis against the composition of the alloy on the x-axis. The y-axis has major ticks at 270, 670, 870, 1070, and 1270, with a break between 670 and 870. The x-axis is labeled with $PbSe$ at the left and $AgGaSe_2$ at the right, with numerical markers at 20, 40, 60, and 80. Two data series are shown: one with open circles and one with open squares. Both series show a minimum temperature around the 50% composition mark. The open circle series starts at approximately 1270 K at $PbSe$ and rises to about 1070 K at $AgGaSe_2$. The open square series starts at approximately 870 K at $PbSe$ and remains relatively flat around 870 K across the composition range.

19.3ак.1636



Р и с. 10.3. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe}-\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ [3]

Система $\text{PbSe}-\text{AgBiSe}_2$

В системе $\text{PbSe}-\text{AgBiSe}_2$ образуется соединение AgPbBiSe_3 , плавящееся при 1014 К и имеющее ширину запрещенной зоны 0,13 эВ [1].

Система $\text{PbSe}-\text{AgSe}$

Система $\text{PbSe}-\text{AgSe}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{Se}$ [2]. Термические эффекты при 401 К соответствуют фазовому превращению Ag_2Se , при 489 К - тройной эвтектике, при 739 К - монотектической реакции. Растворимость AgSe в PbSe при 870 К составляет 0,25 %. Состав AgSe находится в области расслаивания бинарной системы $\text{Ag}-\text{Se}$.

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 48 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [2].

Система $\text{PbSe}-\text{Ag}_2\text{Se}$

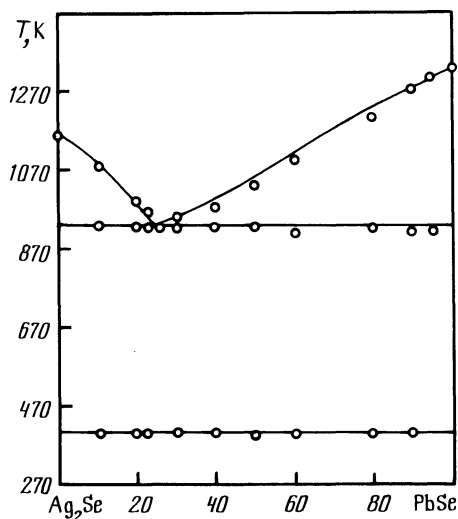
Диаграмма состояния системы $\text{PbSe}-\text{Ag}_2\text{Se}$ (рис. 10.4) эвтектического типа [2,4]. Эвтектика содержит 25 % PbSe и кристаллизуется при 933 К. Растворимость Ag_2Se в PbSe при 870-920 К составляет 0,20-0,25 %.

Исходные образцы отжигали при 920 К в течение 220-250 ч [4] (при 870 К в течение 48 ч [2]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [2,4].

Система $\text{PbSe}-\text{Au}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe}-\text{Au}$ (рис. 10.5) эвтектического типа с монотектическим превращением [5]. Эвтектика кристаллизуется при 1228 К. В интервале 1228-1291 К наблюдается расслаивание. При 620-870 К растворимость Au в PbSe непрерывно растет с температурой [6]. Начиная с 920 К

Р и с. 10.4. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Ag}_2\text{Se}$ [2]



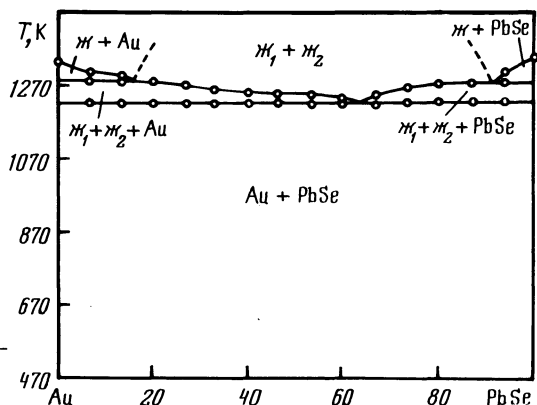
происходит оплавление позолоченных поверхностей образцов PbSe , что свидетельствует об образовании на поверхности новой фазы.

Схема проекции поверхности ликвидуса тройной системы Pb-Au-Se приведена в [5]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [5].

Система PbSe-MgSe

Растворимость MgSe в PbSe при 1070 К достигает 6 %, а при 670 К - 0,5 % [7]. В области твердых растворов параметр элементарной ячейки в зависимости от состава изменяется согласно правилу Вегарда. При содержании 3 и 6 % MgSe равновесный коэффициент распределения MgSe в PbSe равен соответственно 0,99 и 0,70, что свидетельствует о понижении температуры ликвидуса при увеличении содержания MgSe .

Исходные образцы отжигали при 670-1020 К. Монокристаллы твердых растворов, содержащих 6 % MgSe , получали методом Бриджмена.



Р и с. 10.5. Диаграмма состояния системы PbSe-Au [5]

Система PbSe-Zn

Растворимость Zn в PbSe в интервале 970-1170 К имеет ретроградный характер и лежит в пределах $8 \cdot 10^{18}$ - $5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [8].

Исходные образцы отжигали при 970-1150 К в течение 20-123 ч. Растворимость Zn в PbSe определяли с помощью радиоактивных изотопов [8].

Система PbSe-ZnS

Диаграмма состояния системы PbSe-ZnS (рис. 10.6) эвтектического типа [9]. Эвтектика содержит 18 % ZnS и кристаллизуется при 1292 К. Взаимная растворимость PbSe и ZnS не превышает 1 %.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [9].

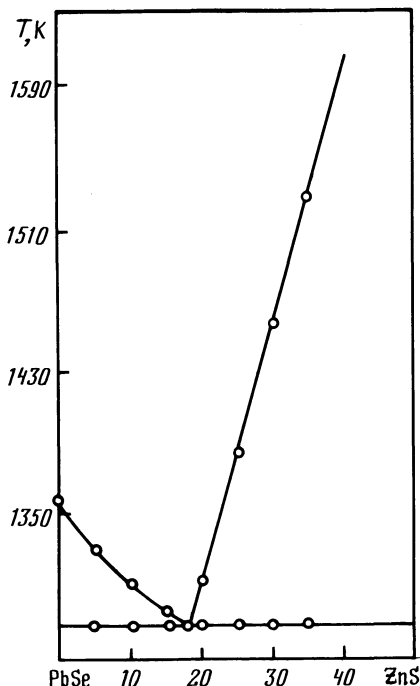
Система PbSe-ZnSe

Диаграмма состояния системы PbSe-ZnSe (рис. 10.7) эвтектического типа [9]. Эвтектика содержит 22 % ZnSe и кристаллизуется при 1283 К. Взаимная растворимость PbSe и ZnSe не превышает 1 %.

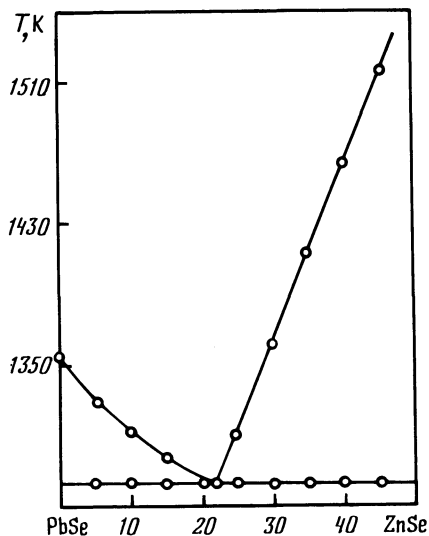
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [9].

Система PbSe-Cd

Растворимость Cd в PbSe в интервале 970-1170 К имеет ретроградный характер и лежит в пределах $8 \cdot 10^{18}$ - $5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [8].



Р и с. 10.6. Часть диаграммы состояния системы PbSe-ZnS [9]



Р и с. 10.7. Часть диаграммы состояния системы PbSe-ZnSe [9]

Исходные образцы отжигали при 970-1150 К в течение 12,5-93 ч. Растворимость Cd в PbSe определяли с помощью радиоактивных изотопов [8].

Система PbSe-CdS

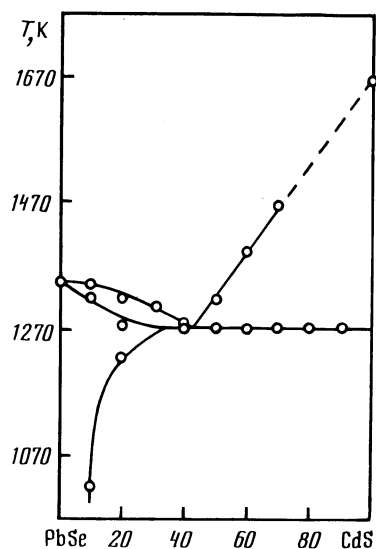
Диаграмма состояния системы PbSe-CdS (рис. 10.8) эвтектического типа [10]. Эвтектика содержит 42 % CdS и кристаллизуется при 1273 К. Растворимость PbSe в CdS при эвтектической температуре составляет 33 % (30 % при 1270 К [33]), при 1070 К - 11 % и при 1020 К - 9 %, а растворимость PbSe в CdS не превышает 1 %.

Исходные образцы отжигали при 1020 и 1070 К в течение 100 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [10].

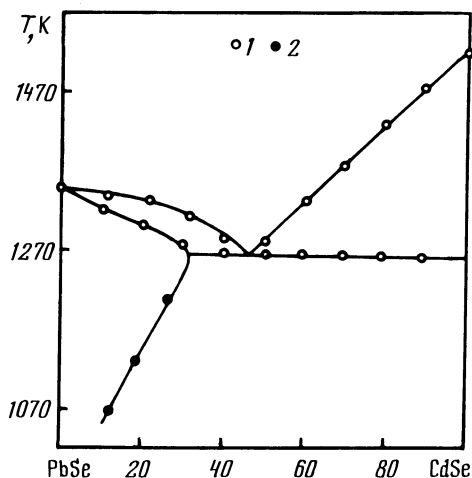
Система PbSe-CdSe

Диаграмма состояния системы PbSe-CdSe (рис. 10.9) эвтектического типа [12]. Эвтектика содержит 46 % CdSe и кристаллизуется при 1268 К. Неквазибинарность системы [13] не подтверждена [12].

Растворимость CdSe в PbSe при эвтектической температуре составляет 30 % [12], а при 1210, 1070 и 870 К - соответственно 26, 12 и 6 % [7, 13]. Растворимость PbSe в CdSe при эвтектической температуре не превышает 1 % [12]. Система исследована методами ДТА, МСА и измерения микротвердости [12].



Р и с. 10.8. Диаграмма состояния системы PbSe-CdS [10]



Р и с. 10.9. Диаграмма состояния системы PbSe-CdSe [12]

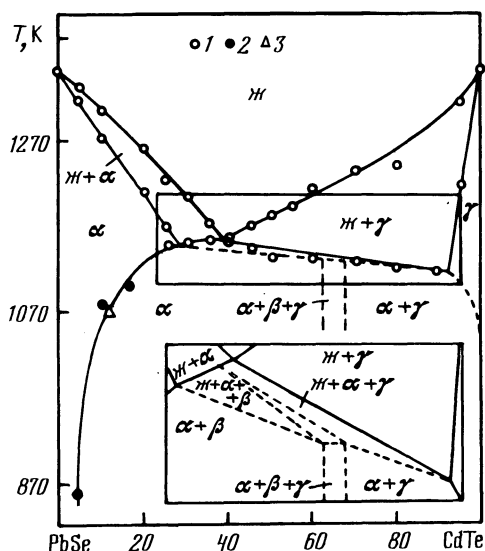
1 - ДТА, 2 - РФА

Система PbSe-CdTe

Система PbSe-CdTe является неквазибинарным диагональным сечением тройной взаимной системы Pb, Cd и Se, Te (рис. 10.10) [14]. В интервале 60-70 % CdTe твердые растворы $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ претерпевают переход вюрцит-сфалерит, поэтому в узкой области (не более 3 %) в равновесии в твердом состоянии находятся три фазы: твердые растворы на основе PbSe и твердые растворы $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ со структурами вюрцита и сфалерита. Трехфазное равновесие имеет место при 1158 К и 38 % CdTe. Растворимость CdTe в PbSe максимальна (27,5 %) при 1150 К, а растворимость PbSe в CdTe при 1120 К не превышает 2,5 %. В области твердых растворов на основе PbSe параметр элементарной ячейки в зависимости от состава изменяется согласно правилу Вегарда.

Исходные образцы отжигали при 860, 1080 и 1100 К.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [14].



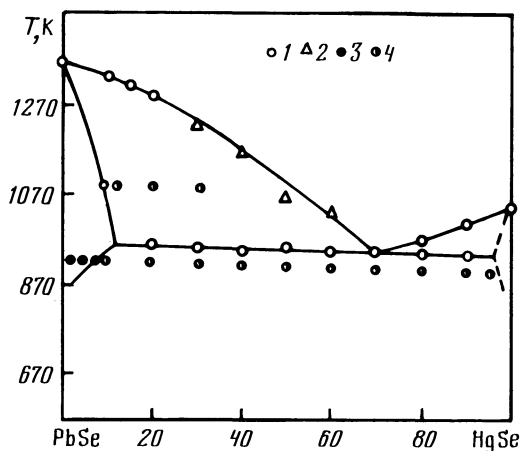
Р и с. 10.10. Политермическое сечение PbSe-CdTe [14]

1 - ДТА, 2 - РФА, 3 - МСА

Система PbSe-HgSe

Диаграмма состояния системы PbSe-HgSe (рис. 10.11) эвтектического типа [15-18]. Эвтектика содержит 70 % HgSe и кристаллизуется при 963 К [15-17] (969 К [18]). Растворимость HgSe в PbSe при эвтектической температуре составляет 6,7 %, при 900 К - 5 %, при 800 К - 3 %, при 750 К - 2,5 % и при 700 К - 1,5 %, а растворимость PbSe в HgSe при этих же температурах не превышает 0,5 % [18].

Исходные образцы отжигали при 1090 К [15-17]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [15-18].



Р и с. 10.11. Диаграмма состояния системы PbSe-HgSe [15-17]

1 - нагревание, 2 - охлаждение, 3 - одно и 4 - двухфазные образцы

Система PbSe-Al₂Se₃

В системе PbSe-Al₂Se₃ образуется соединение PbAl₂Se₄, кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a \approx 6,36 \text{ \AA}$, $b = 10,53 \text{ \AA}$, $c = 10,78 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью 5,26 и 5,23 г/см³ соответственно [19].

Система PbSe-GaSe

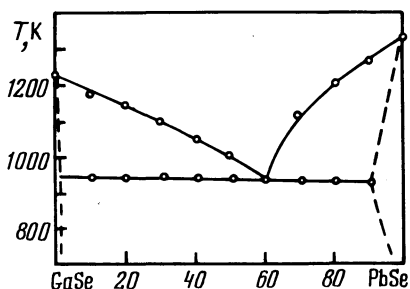
Диаграмма состояния системы PbSe-GaSe (рис. 10.12) эвтектического типа [20,21]. Эвтектика содержит 40 % GaSe и кристаллизуется при 945 К [20] (50 % GaSe и 973 К [21]). Растворимость GaSe в PbSe достигает 4 %, а PbSe в GaSe - 1 % [20]. Обнаружение в системе соединения PbGa₂Se₄ [21,22], по-видимому, объясняется неравновесностью образцов.

В тройной системе Pb-Ga-Se имеется широкая область расслаивания, примыкающая к стороне Ga-Se [22].

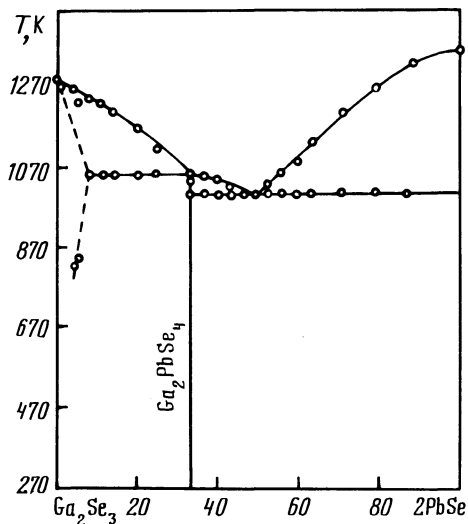
Исходные образцы отжигали при 620 К в течение 150 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [20-22].

Система PbSe-Ga₂Se₃

Диаграмма состояния системы 2PbSe-Ga₂Se₃ представлена на рис. 10.13 [21,22]. В системе образуется соединение PbGa₂Se₄, плавящееся incongruently при 1053 К и кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 10,64 \text{ \AA}$, $b = 10,77 \text{ \AA}$, $c = 6,36 \text{ \AA}$ [21,22] ($a = 21,37 \text{ \AA}$, $b = 21,47 \text{ \AA}$, $c = 12,73 \text{ \AA}$ [19]), рентгенографической и пик-



Р и с. 10.12. Диаграмма состояния системы PbSe-GaSe [20,21]



Р и с. 10.13. Диаграмма состояния системы 2PbSe-Ga₂Se₃ [22]

нометрической плотностью 6,04 и 6,36 г/см³ соответственно [21,22] (6,03 и 5,97 г/см³ [19]), эвтектика содержит 50 % Ga₂Se₃ и кристаллизуется при 1005 К. Растворимость PbSe в Ga₂Se₃ при эвтектической температуре достигает 8 % (2PbSe), а при 820 К - 4 % 2PbSe [22].

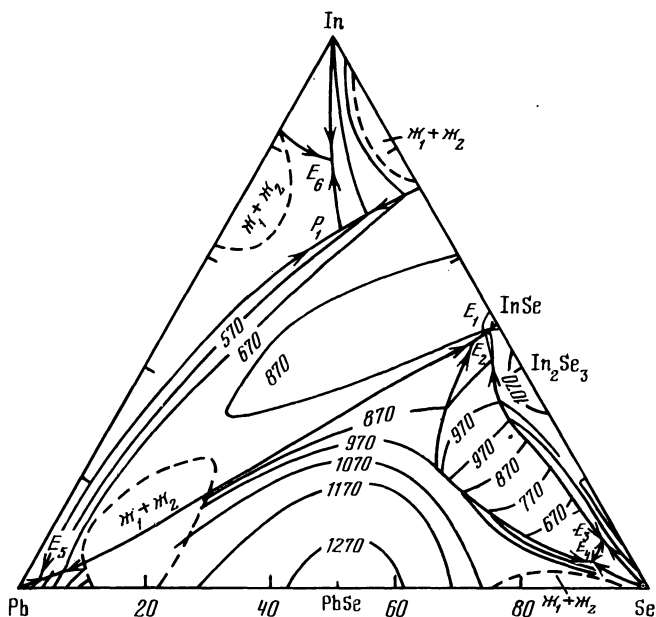
Исходные образцы отжигали при 970 К в течение четырех дней [22]. Система исследована методами ДТА и РФА [21,22].

Система PbSe-In

Система PbSe-In является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-In-Se [23], пересекающим поля первичной кристаллизации PbSe, InSe, In₂Se и In. Термические эффекты при 873 К обусловлены началом совместной кристаллизации PbSe и InSe, при 548 К - кристаллизацией тройной эвтектики, а при 523 К - тройной перитектики. Растворимость In в PbSe при 870 К составляет 1,5 %, а при 300 К - 0,1 % [23]. Согласно [8] растворимость In в PbSe в интервале 970-1170 К имеет ретроградный характер и лежит в пределах $8 \cdot 10^{18}$ - $5 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

На поверхности ликвидуса тройной системы Pb-In-Se (рис. 10.14) имеются 9 полей первичной кристаллизации фаз, а также области расслаивания, ограниченные на рис. 10.14 пунктирными линиями [23,24]. Фазовые равновесия в системе обусловлены шестью эвтектическими и двумя перитектическими процессами (табл. 10.1)

Исходные образцы отжигали при 970-1150 К в течение 100-136 ч [8]. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости [23]. Растворимость In в PbSe определяли с помощью радиоактивных изотопов [8].



Р и с. 10.14. Поверхность ликвидуса
тройной системы Pb-In-Se [23,24]

Т а б л и ц а 10.1

Нонвариантные равновесия в тройной системе Pb-In-Se [23,34]

Обозначение	Т, К	Реакция
E ₁	823	ж \rightleftharpoons A + InSe + In ₅ Se ₆
E ₂	773	ж \rightleftharpoons A + InSe + PbSe
E ₃	443	ж \rightleftharpoons A + In ₂ Se ₃ + Se
E ₄	423	ж \rightleftharpoons A + PbSe + Se
E ₅	548	ж \rightleftharpoons PbSe + InSe + Pb
E ₆	353	ж \rightleftharpoons In ₂ Se + Pb + In
P ₁	568	ж + InSe \rightleftharpoons In ₂ Se + Pb
P ₂	838	ж + In ₂ Se ₃ \rightleftharpoons A + In ₅ Se ₆

П р и м е ч а н и е. A - PbIn₂Se₄.

Система PbSe-InSe

Диаграмма состояния системы PbSe-InSe (рис. 10.15) эвтектического типа [13,25]. Эвтектика содержит 10 % PbSe и кристаллизуется при 823 К [25] (818 К [13]). Растворимость InSe в PbSe при эвтектической температуре составляет 4,5-5 % [13,25], а при 870 К - 3,3 % [13].

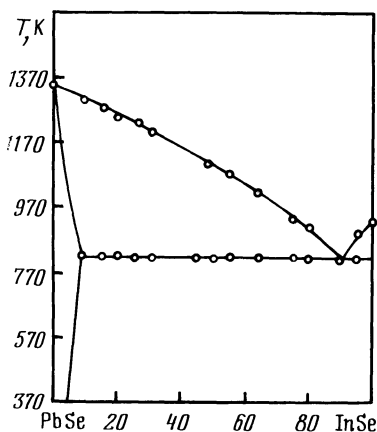
Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности и термоЭДС [13,25].

Система PbSe-Tl

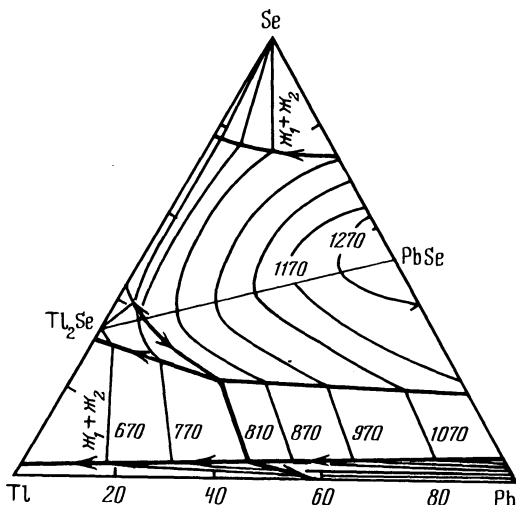
Система PbSe-Tl является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Tl-Se [26]. Первичное выделение PbSe протекает в интервале 1358-813 К и заканчивается при содержании 60 % Tl. Далее, вплоть до чистого Tl, выделяется β' -фаза бертолидного типа на основе соединения Tl_4PbSe . Термические эффекты при 813 К соответствуют началу совместной кристаллизации PbSe и β' -фазы. Затвердевание всех сплавов заканчивается кристаллизацией твердых растворов на основе β' . Термические эффекты при температурах ниже 505 К обусловлены полиморфным превращением Tl.

Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Tl-Se (рис. 10.16) состоит из областей первичной кристаллизации PbSe и α -твердых растворов на основе Tl_2Se , а также двух областей расслаивания [27]. Поверхности первичной кристаллизации Pb, Tl, Se и TlSe вырождены. При 300 К в системе имеется значительная область гомогенности на основе Tl_2Se .

Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 300 ч [26]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [26,27].



Р и с. 10.15. Диаграмма состояния системы PbSe-InSe [25]



Р и с. 10.16. Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Tl-Se [27]

Система PbSe-TlSbSe₂

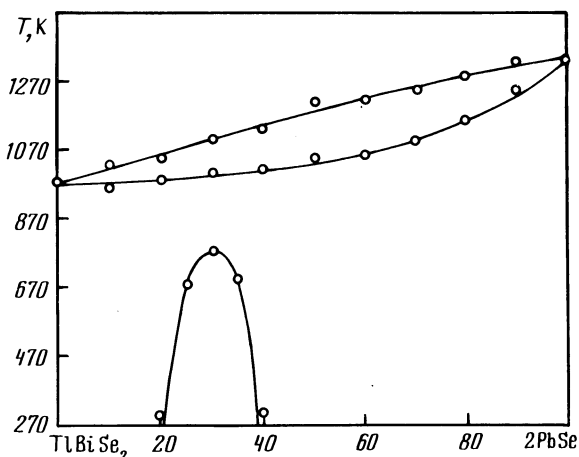
Система $2PbSe-TlSbSe_2$ является неквазибинарным сечением четвертой системы Pb-Tl-Sb-Se, так как $TlSbSe_2$ образуется по перитектической реакции [28]. Со стороны PbSe до содержания 40 % ($2PbSe$) существует область твердых растворов.

Исходные образцы отжигали в ступенчатом режиме при 690 и 576 К в течение 240 ч при каждой температуре, так как TiSbSe_2 при 653 К претерпевает полиморфное превращение. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [28].

Система PbSe-TlBiSe_2

Диаграмма состояния системы 2PbSe-TlBiSe_2 (рис. 10.17) принадлежит к типу I по классификации Розебома [29]. При температурах ниже 770 К в системе наблюдается распад твердых растворов. Соединение TlPbBiSe_3 (температура плавления 870 К, кубическая структура, $a = 6,274 \text{ \AA}$, рентгенографическая и пикнометрическая плотность соответственно 5,76 и 5,73 г/см³ [1]) не обнаружено [29].

Исходные образцы отжигали при 940 К в течение 720 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [29].



Р и с. 10.17. Диаграмма состояния системы 2PbSe-TlBiSe_2 [19].

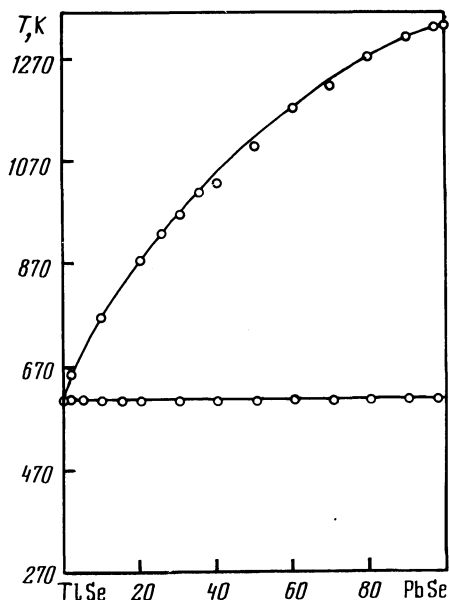
Система PbSe-TlSe

Диаграмма состояния системы PbSe-TlSe (рис. 10.18) эвтектического типа [30]. Эвтектика вырождена со стороны TlSe и кристаллизуется при 609 К. Тройных соединений в системе не обнаружено [27,30].

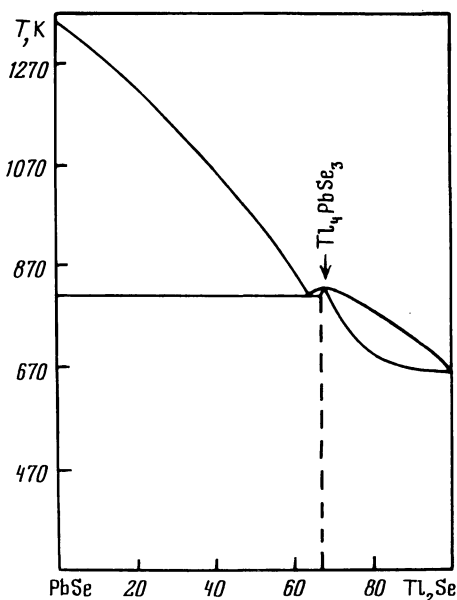
Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 100 ч [30] (при температурах ниже температуры эвтектики в течение 300-500 ч [27]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности, термоЭДС и ЭДС концентрационных цепей [27,30].

Система $\text{PbSe-Tl}_2\text{Se}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Tl}_2\text{Se}$ представлена на рис. 10.19 [31]. В системе образуется соединение Tl_4PbSe_3 , плавящееся конгруэнтно



Р и с. 10.18. Диаграмма состояния системы PbSe-TlSe [30]



Р и с. 10.19. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Tl}_2\text{Se}$ [31]

при 823 К и образующее непрерывные твердые растворы с Tl_2Se . Растворимость PbSe в Tl_2Se при 570 К не превышает 1 % [32].

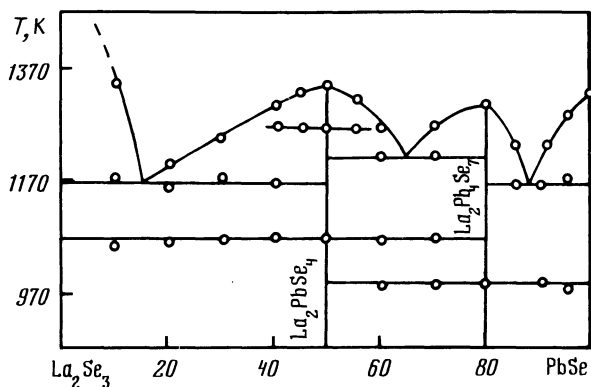
Согласно [30,32] диаграмма состояния указанной системы перитектического типа с перитектической горизонталью при 818 К [32] (823 К [31]). По данным [27,30,32] тройных соединений в системе не обнаружено.

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 350 ч [32] (при 570 К в течение 100 ч [30]; при температурах ниже температуры эвтектики в течение 300-500 ч [27]).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности, термоЭДС и ЭДС концентрационных цепей [27,30-32].

Система $\text{PbSe-La}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-La}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 10.20 [33]. Две из трех эвтектик кристаллизуются при 1173 К, одна из которых содержит 13 % La_2Se_3 . В системе образуются два конгруэнтно плавящихся соединения: La_2PbSe_4 , претерпевающее полиморфные превращения при 1073 и 1273 К [33] и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 9,106 \text{ \AA}$ [34], и $\text{La}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, претерпевающее полиморфное превращение при 993 К [33]. Соединения La_2PbSe_4 и $\text{La}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$



Р и с. 10.20. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-La}_2\text{Se}_3$ [33].

являются полупроводниками р-типа с шириной запрещенной зоны соответственно 1,26 и 0,86 эВ [35]. Они частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с разбавленными и концентрированными минеральными кислотами и щелочами, не чувствительны к действию органических растворителей [33]. Согласно [34] в интервале 0-50 % PbSe в системе образуются твердые растворы, кристаллизующиеся в кубической структуре.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [33].

Система $\text{PbSe-Ce}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Ce}_2\text{Se}_3$ аналогична приведенной на рис. 10.20 [36]. Эвтектики кристаллизуются при 1173, 1223 и 1227 К. В системе образуются два соединения: Ce_2PbSe_4 , плавящееся конгруэнтно при 1373 К, претерпевающее полиморфные превращения при 1123 и 1323 К [36] и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 9,045 \text{ \AA}$ [34], и $\text{Ce}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, плавящееся конгруэнтно при 1348 К и претерпевающее полиморфное превращение при 1033 К [36]. Эти соединения частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с разбавленными и концентрированными минеральными кислотами и щелочами, не чувствительны к действию органических растворителей. Согласно [34] в интервале 0-50 % PbSe в системе образуются твердые растворы, кристаллизующиеся в кубической структуре.

Исходные образцы отжигали при 770-820 К в течение 600 ч [36]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [36].

Система $\text{PbSe-Pr}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Pr}_2\text{Se}_3$ аналогична приведенной на рис. 10.20 [37]. Эвтектики кристаллизуются при 1173 и 1223 К. В систе-

ме образуются два соединения: PrPbSe_4 , плавящееся конгруэнтно, претерпевающее полиморфное превращение при 1073 К [37] и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 8,996 \text{ \AA}$ [34], и $\text{Pr}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, плавящееся инконгруэнтно [37]. Эти соединения частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с разбавленными минеральными кислотами и щелочами, не чувствительны к действию органических растворителей. Растворимость Pr_2Se_3 в PbSe достигает 5 % [38]. Согласно [34] в интервале 0–50 % PbSe в системе образуются твердые растворы кубической структуры.

Исходные образцы отжигали при 770–820 К в течение 600 ч [37]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств [37,38].

Система $\text{PbSe-Nd}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Nd}_2\text{Se}_3$ аналогична приведенной на рис. 10.20 [39,40]. Эвтектики кристаллизуются при 1173 и 1223 К, причем последняя содержит 25 % PbSe . В системе образуются два соединения: Nd_2PbSe_4 , плавящееся конгруэнтно, претерпевающее полиморфное превращение при 1103 К [39,40] и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 8,968 \text{ \AA}$ [34], и $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, плавящееся инконгруэнтно [40]. Эти соединения частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с разбавленными и концентрированными минеральными кислотами и щелочами, не чувствительны к действию органических растворителей. Согласно [34] в интервале 0–50 % PbSe в системе образуются твердые растворы кубической структуры.

Исходные образцы отжигали при 770–820 К в течение 600 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [39,40].

Система $\text{PbSe-Sm}_2\text{Se}_3$

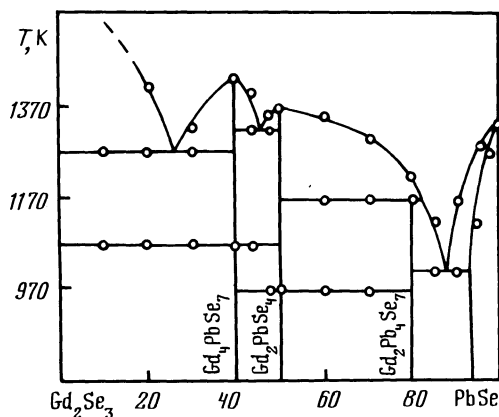
Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Sm}_2\text{Se}_3$ аналогична приведенной на рис. 10.20 [41]. Эвтектики кристаллизуются при 1203 и 1173 К, причем последняя содержит 35 % PbSe . В системе образуются два соединения: Sm_2PbSe_4 , плавящееся конгруэнтно при 1468 К, претерпевающее полиморфное превращение при 1073 К [41] и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 8,909 \text{ \AA}$ [34], и $\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, плавящееся инконгруэнтно [41]. Эти соединения частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с разбавленными и концентрированными минеральными кислотами и щелочами, не чувствительны к действию органических растворителей. Согласно [34] в интервале 0–50 % PbSe в системе образуются твердые растворы с кубической структурой.

Исходные образцы отжигали при 770–820 К в течение 600 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [41].

Система $\text{PbSe-Gd}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Gd}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 10.21 [42]. Эвтектики кристаллизуются при 1023, 1223 и 1333 К. В системе образуются три соединения: Gd_2PbSe_4 , плавящееся конгруэнтно и претерпевающее полиморфное превращение при 973 К, Gd_4PbSe_7 , плавящееся конгруэнтно и претерпевающее полиморфное превращение при 1073 К, и $\text{Gd}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, плавящееся инконгруэнтно. Соединения Gd_2PbSe_4 и Gd_4PbSe_7 устойчивы в вакууме до своей температуры плавления, а $\text{Gd}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$ - до температуры перитектики. Все они частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с разбавленными и концентрированными минеральными кислотами и щелочами, не чувствительны к действию органических растворителей [42]. Согласно [34] со стороны Gd_2Se_3 до состава $\text{PbSe} \cdot 1,6\text{Gd}_2\text{Se}_3$ в системе образуются твердые растворы.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА; а также измерением микротвердости и плотности [42].



Р и с. 10.21. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Gd}_2\text{Se}_3$ [42]

Система $\text{PbSe-Tb}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Tb}_2\text{Se}_3$ аналогична приведенной на рис. 10.21 [43]. Эвтектики кристаллизуются при 1073, 1273 и 1373 К. В системе образуются три соединения: Tb_2PbSe_4 и Tb_4PbSe_7 плавящиеся конгруэнтно и претерпевающие полиморфное превращение при 1023 и 1143 К соответственно и $\text{Tb}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, плавящееся инконгруэнтно. Соединения Tb_2PbSe_4 и Tb_4PbSe_7 устойчивы в вакууме до своей температуры плавления, а $\text{Tb}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$ - до температуры перитектики. Все они частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , сравнительно медленно реагируют с щелочами, устойчивы по отношению к органическим растворителям [43]. Согласно [34] со стороны Tb_2Se_3 область твердых растворов достигает 20 % PbSe .

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [43].

Системы $\text{PbSe-In}_2\text{Se}_3$ ($\text{In} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

В системах образуются соединения Ln_2PbSe_4 [34]. В случае Dy, Ho и Y эти соединения кристаллизуются в неидентифицированной структуре, а в случае Er, Tm и Yb - в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки: для Er_2PbSe_4 - $a = 12,45 \text{ \AA}$, $b = 14,85 \text{ \AA}$, $c = 51,29 \text{ \AA}$; для Tm_2PbSe_4 - $a = 12,59 \text{ \AA}$, $b = 14,75 \text{ \AA}$, $c = 52,62 \text{ \AA}$; для Yb_2PbSe_4 - $a = 12,83 \text{ \AA}$, $b = 14,64 \text{ \AA}$, $c = 52,35 \text{ \AA}$. В случае Ho, Y, Er, Tm и Yb в системах существует ограниченная область твердых растворов со структурой типа NaCl на основе PbSe [34].

Система $\text{PbSe-Lu}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Lu}_2\text{Se}_3$ аналогична приведенной на рис. 10.20 [44]. Эвтектики кристаллизуются при 1123 и 1173 К. В системе образуются два соединения: Lu_2PbSe_4 , плавящееся конгруэнтно при 1473 К, претерпевающее полиморфное превращение при 1273 К [44] и кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 12,87 \text{ \AA}$, $b = 14,59 \text{ \AA}$, $c = 52,38 \text{ \AA}$ [34], и $\text{Lu}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$, плавящееся инконгруэнтно при 1223 К и претерпевающее полиморфное превращение при 1023 К [44]. Соединения Lu_2PbSe_4 и $\text{Lu}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$ являются полупроводниковыми веществами р-типа. Они частично гидролизуются на влажном воздухе, взаимодействуют с разбавленными и концентрированными минеральными кислотами и щелочами, не чувствительны к действию органических растворителей. Растворимость Lu_2Se_3 в PbSe достигает 5 %.

Исходные образцы отжигали при 820 К в течение 400 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [44].

Система $\text{PbSe-Ge}_{1,5}\text{As}_{0,5}\text{Se}_3$

Методом визуальных наблюдений и с помощью электронного микроскопа в системе $\text{PbSe-Ge}_{1,5}\text{As}_{0,5}\text{Se}_3$ определена область несмешиваемости и кривая ликвидуса [45].

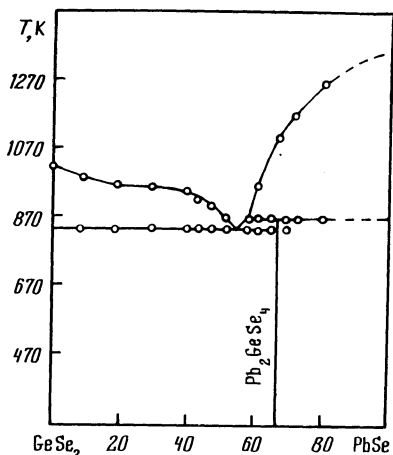
Система PbSe-GeSe_2

Диаграмма состояния системы PbSe-GeSe_2 представлена на рис. 10.22 [46, 47]. Эвтектика содержит 54 % PbSe и кристаллизуется при 836 К. В области эвтектики имеется узкая область стеклообразования. В системе образуется соединение Pb_2GeSe_4 , плавящееся инконгруэнтно при 863 К.

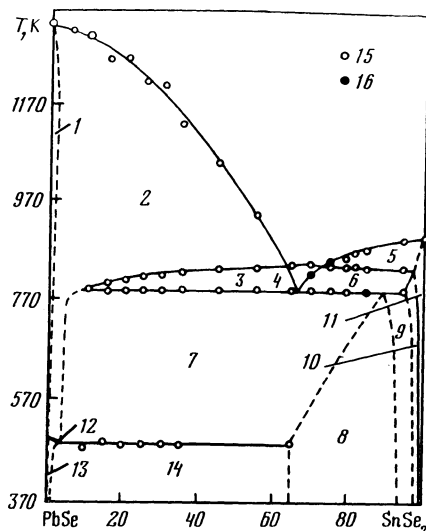
Исходные образцы отжигали при 670 К в течение трех недель. Система исследована методами ДТА и РФА [47].

Система PbSe-Sn

Система PbSe-Sn является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Sn-Se [48]. Основной первично кристаллизующейся фазой является



Р и с. 10.22. Диаграмма состояния системы PbSe-GeSe_2 [47]



Р и с. 10.23. Политермическое сечение PbSe-SnSe_2 [52]

1 - α ; 2 - $\text{ж} + \alpha$; 3 - $\text{ж} + \alpha + \delta$; 4 - $\text{ж} + \delta$; 5 - $\text{ж} + \beta$; 6 - $\text{ж} + \beta + \delta$; 7 - $\text{ж} + \alpha + \beta$; 8 - $\alpha + \beta$; 9 - $\alpha + \beta + \delta$; 10 - $\beta + \delta$; 11 - β ; 12 - $\text{ж} + \alpha + \delta$; 13 - $\alpha + \delta$; 14 - $\alpha + \beta + \delta$; 15 - нагревание, 16 - охлаждение

PbSe , так как со стороны Sn линия ликвидуса вырождена. Полное затвердевание образцов происходит при 453 К. Селенид свинца, кристаллизующийся из расплава, содержит такое количество Se , что по составу более близок к разрезу PbSe-SnSe , чем к PbSe-Sn .

Исходные образцы отжигали при 450 К в течение 600 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности и термоЭДС [48].

Система PbSe-SnS_2

В системе образуется соединение PbSnSeS_2 , кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,902 \text{ \AA}$, $b = 3,840 \text{ \AA}$, $c = 14,197 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,43 и 6,41 г/см³ [49].

Система PbSe-SnSe_2

Система PbSe-SnSe_2 является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Sn-Se [50-52]. В интервале 0-65 % SnSe_2 первично кристаллизуется PbSe а в интервале 65-100 % SnSe_2 - диселенид олова [51]. Затвердевание всех сплавов заканчивается при 489 К [50, 51].

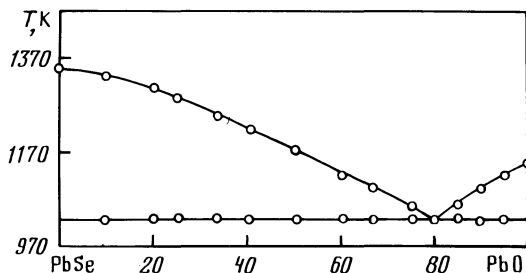
Согласно [52] характер взаимодействия в системе более сложный (рис. 10.23). Со стороны PbSe первично выделяются твердые растворы на основе PbSe (α -фаза), со стороны SnSe_2 - твердые растворы на основе SnSe_2

(в-фаза), а между этими областями находится небольшая область первичной кристаллизации твердых растворов на основе SnSe (γ -фаза). Горизонтальная линия при 808 К соответствует перитектическому взаимодействию, а при 493 К - кристаллизации тройной эвтектики. Границы фазовых полей α , $\alpha + \delta$ ж + $\alpha + \delta$, ж + $\alpha + \beta$, $\alpha + \beta + \delta$, $\alpha + \beta$, $\alpha + \beta + \gamma$ и $\beta + \gamma$ представлены пунктирными линиями, так как в отоженных и переплавленных образцах обнаружены лишь фазы α и в. Фазы γ и δ не обнаружены, что может быть связано с образованием аморфных (стеклообразных) фаз и нечувствительностью РФА к небольшим количествам γ -фазы из-за наложения рентгеновских рефлексов фаз γ и β [52]. Область гомогенности α -фазы при 710 К не превышает 5 % SnSe_2 , а в-фазы - 1 % при 670 и 2 % при 770 К.

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 200 ч [50, 51] (при 670, 710, 720, 780 и 820 К в течение соответственно 180 и 900, 670, 550, 870-1900 и 400 ч [52]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением электропроводности, термоЭДС и с помощью ядерного гамма-резонанса [50-52].

Система PbSe-PbO

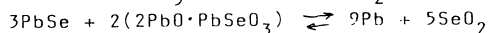
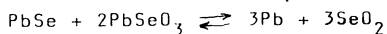
Диаграмма состояния системы PbSe-PbO (рис. 10.24) эвтектического типа [53]. Эвтектика содержит 20 % PbSe и кристаллизуется при 1033 К. Система исследована методами ДТА и РФА [53].



Р и с. 10.24. Диаграмма состояния системы PbSe-PbO [53]

Система PbSe-PbSeO_3

Рентгенографические исследования показали [54], что после отжига при 770-870 К в течение 10 ч равновесие реакций:

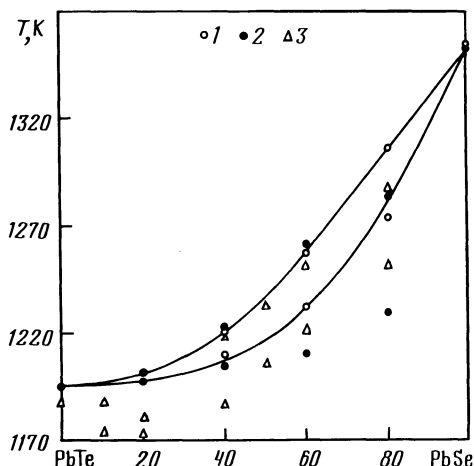


сдвинуто в сторону образования PbSe и PbSeO_3 (или $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$).

Система PbSe-PbTe

Диаграмма состояния системы PbSe-PbTe (рис. 10.25) принадлежит к типу I [18, 55-57] (к типу III [58]) по классификации Розебома. В системе

Р и с. 10.25. Диаграмма состояния системы PbSe-PbTe
 1 - [55], 2 - [56],
 3 - [58]



образуется непрерывный ряд твердых растворов [55-60]. Согласно [58] в системе имеется минимум при 18 % PbSe и 1173 К, который позднее не был обнаружен [55,56]. Причиной расхождения результатов является недостаточность гомогенизации в твердом состоянии и недостаточная чистота используемых образцов [55]. Однако отсутствие минимума можно объяснить и тем, что авторы [55,56] исследовали систему через 20 % и тем самым могли его не обнаружить.

Параметр элементарной ячейки твердых растворов в зависимости от состава изменяется линейно [18,59] (с небольшим отрицательным отклонением от линейности [58]).

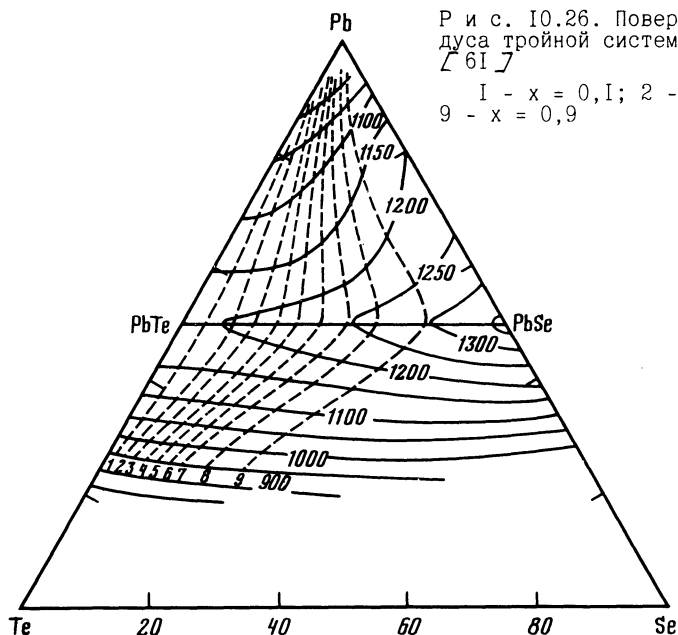
Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Te-Se (рис. 10.26) имеет резкий максимум в области квазибинарного разреза PbSe-PbTe [57,61-63]. При кристаллизации из расплава состав твердого раствора $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$ обогащается селенидом свинца [57,61,62]. Координаты поверхности солидуса твердых растворов $\text{Pb}_{1-y}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_y$ определены в работах [61,64]. Со стороны избытка Pb (n -тип) поверхность солидуса плавно меняется от PbTe до PbSe во всем изученном интервале температур, а в области p -типа обнаружено несоответствие полученных результатов с литературными данными для PbTe и PbSe , которое может быть связано с высокой скоростью распада пересыщенного твердого раствора $\text{Pb}_{1-y}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_y$.

Авторами [65] рассчитаны температурные зависимости парциального давления Pb , PbSe и PbTe для твердых растворов $\text{Pb}_{1-y}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_y$.

Исходные образцы отжигали при 1070 и 1170 К в атмосфере аргона в течение 720 ч [58] (при 1070 К в течение 14 дней [59]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [55-65].

Система PbSe-PbCl_2

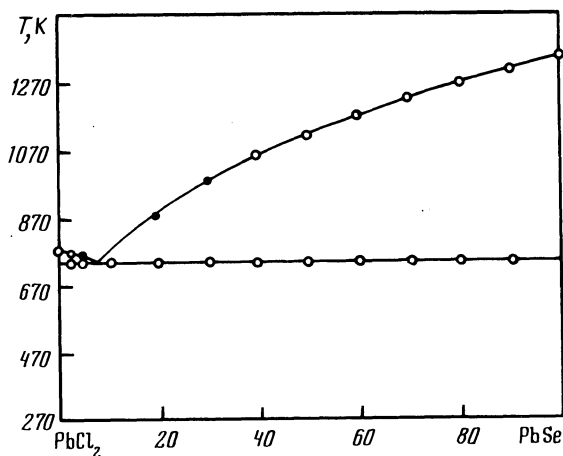
Диаграмма состояния системы PbSe-PbCl_2 (рис. 10.27) эвтектического типа [66]. Эвтектика содержит 7 % PbSe и кристаллизуется при 751 К.



Р и с. 10.26. Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Te-Se [61]
1 - $x = 0,1$; 2 - $x = 0,2$; ...
9 - $x = 0,9$

Тройных соединений в системе не обнаружено. Согласно [67] при 870 К в расплаве PbCl_2 растворяется 12,8 % PbSe .

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 200 ч [66]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [66]. Растворимость PbSe в расплаве PbCl_2 определяли методом изотермического насыщения с последующим анализом солевой фазы [67].

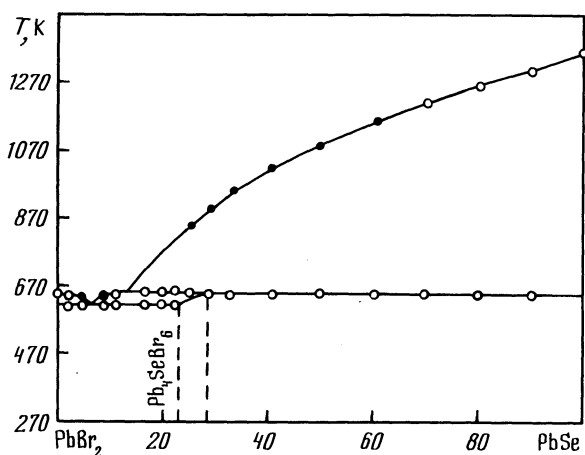


Р и с. 10.27. Диаграмма состояния системы PbSe-PbCl_2 [66]
1 - нагревание, 2 - охлаждение

Система PbSe-PbBr_2

Диаграмма состояния системы PbSe-PbBr_2 представлена на рис. 10.28 [68,69]. Эвтектика содержит 6 % PbSe и кристаллизуется при 626 К. В системе образуется соединение Pb_4SeBr_6 (согласно [68] его формула $\text{Pb}_{7-x}\text{Se}_{2-2x}\text{Br}_{10+2x}$ при $0 < x < 0,25$), плавящееся incongruently при 656 К, имеющее область гомогенности шириной 6 % PbSe [68] и кристаллизующееся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,36 \text{ \AA}$, $b = 9,72 \text{ \AA}$, $c = 15,78 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,88 и $6,84 \text{ г/см}^3$ [69]. Селенидбромид свинца устойчив на воздухе, но разлагается холодной водой.

Исходные образцы отжигали при 610 К в течение 1000 ч [68]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [68,69].



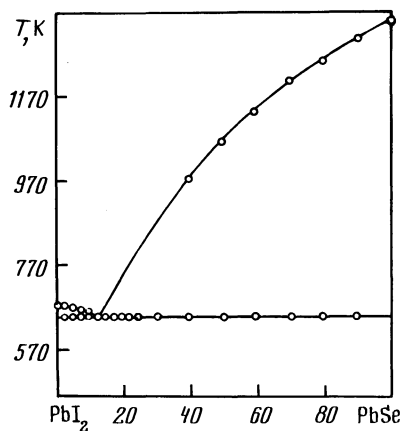
Р и с. 10.28. Диаграмма состояния системы PbSe-PbBr_2 [68]

1 - нагревание 2 - охлаждение

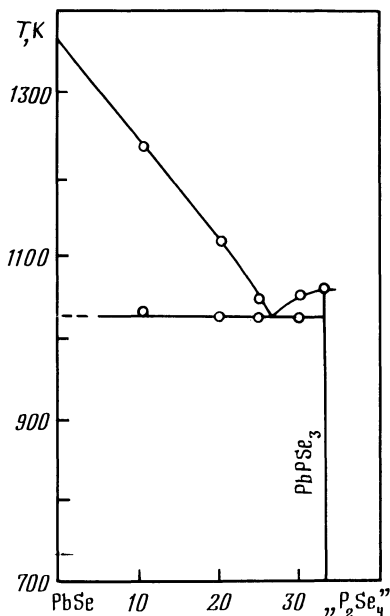
Система PbSe-PbJ_2

Диаграмма состояния системы PbSe-PbJ_2 (рис. 10.29) эвтектического типа [70]. Эвтектика содержит 14 % PbSe и кристаллизуется при 657 К. На кривых охлаждения в интервале 13-100 % PbSe кроме эффектов, соответствующих ликвидусу, наблюдали два удовлетворительно разрешающихся эффекта при 661 и 646 К, что обусловлено неравновесным характером кристаллизации. Растворимость PbJ_2 в PbSe при эвтектической температуре достигает 0,8 % [70,71]. Согласно [67] при 780 и 870 К в расплаве PbJ_2 растворяется соответственно 15,1 и 22,5 % PbSe .

Исходные образцы отжигали при 657, 770, 870 и 1020 К в течение соответственно 800, 600, 500 и 350 ч [71]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и термоЭДС [70,71]. Растворимость PbSe в расплаве PbJ_2 определяли методом изотермического насыщения с последующим анализом солевой фазы [67].



Р и с. 10.29. Диаграмма состояния системы PbSe-PbI_2 [70]



Р и с. 10.30. Часть диаграммы состояния системы $\text{PbSe-P}_2\text{Se}_4$ [72]

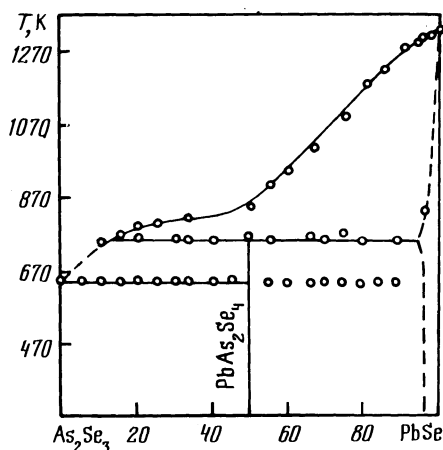
Система $\text{PbSe-P}_2\text{Se}_4$

Часть диаграммы состояния системы $\text{PbSe-P}_2\text{Se}_4$ представлена на рис. 10.30 [72]. Эвтектика содержит 26 % P_2Se_4 и кристаллизуется при 1030 К. В системе образуется соединение $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [72-77], плавящееся конгруэнтно при 1057 К [72,73] и кристаллизующееся в моноклинной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,911 \text{ \AA}$, $b = 7,661 \text{ \AA}$, $c = 12,101 \text{ \AA}$, $\beta = 126,247^\circ$ [72] ($a = 6,910 \text{ \AA}$, $b = 7,670 \text{ \AA}$, $c = 11,816 \text{ \AA}$, $\beta = 124,35^\circ$ [74]; $a = 6,90 \text{ \AA}$, $b = 7,65 \text{ \AA}$, $c = 11,84 \text{ \AA}$, $\beta = 124,5^\circ$ [76]; $a = 6,897 \text{ \AA}$, $b = 7,642 \text{ \AA}$, $c = 9,696 \text{ \AA}$, $\beta = 91,51^\circ$ [74]; $a = 9,742 \text{ \AA}$, $b = 7,662 \text{ \AA}$, $c = 6,898 \text{ \AA}$, $\beta = 91,44^\circ$ [73]), рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,10(6,174 [74]) и 5,98(6,10 [72]) г/см^3 [75] (6,13 и 6,08 г/см^3 [73,76]). Соединение $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ химически устойчиво, растворяется только в концентрированной HNO_3 , царской водке, концентрированных и расплавленных щелочах [76]. При нагревании в вакууме до 770 К разлагается на PbSe и летучие селениды фосфора [77].

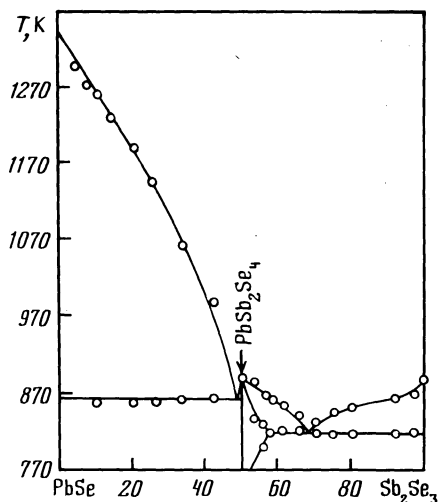
Исходные образцы отжигали при 770 К в течение двух недель [72]. Монокристаллы $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ получали методом ХТР [75,76]. Система исследована методами ДТА и РФА, а также измерением плотности [72].

Система $\text{PbSe-As}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-As}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 10.31 [78,79]. Эвтектика вырождена, по температуре плавления совпадает с тем-



Р и с. 10.31. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ [78]



Р и с. 10.32. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ [80]

пературой плавления As_2Se_3 . В системе образуется соединение PbAs_2Se_4 , плавящееся инконгруэнтно и существующее в интервале 650–750 К. На основе PbSe обнаружена незначительная область твердых растворов.

Исходные образцы отжигали при 620–770 К. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [78,79].

Система $\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 10.32 [80]. Эвтектики кристаллизуются при 863 и 820 К, причем последняя содержит 68 % Sb_2Se_3 . В системе образуется соединение PbSb_2Se_4 , плавящееся конгруэнтно при 891 К [80] (инконгруэнтно при 863 К [81]). При 770 и 820 К область гомогенности PbSb_2Se_4 находится в интервалах соответственно 50–53 и 49–56 % Sb_2Se_3 . Соединение PbSb_2Se_4 обладает n-типом проводимости и имеет ширину запрещенной зоны 1,8 эВ [80].

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 1–4 месяцев. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, термоЭДС, электро- и теплопроводности [80].

Система $\text{PbSe}-\text{BiSe}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe}-\text{BiSe}$ изучалась в работах [82–84]. Растворимость PbSe в BiSe при 720 К достигает 5 % [83], а BiSe в PbSe не превышает 1 % [84].

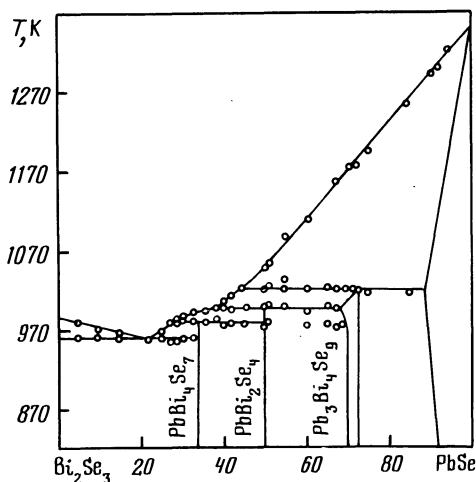
В системе $\text{PbSe}-\text{BiSe}$ образуется соединение PbBiSe_2 , кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 5,26 \text{ \AA}$, $c = 3,84 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 8,9 и 8,5 г/см³ [87].

Исходные образцы отжигали при 870-1070 К в течение 200 ч [84] (при 520 и 720 К в течение соответственно 10 и 30 дней [83]). Система исследована методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости и термоЭДС [82-84].

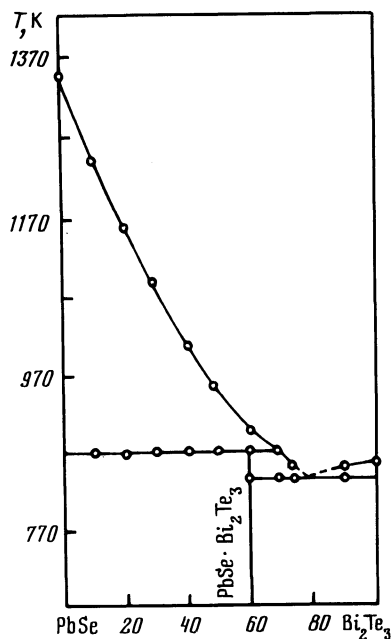
Система $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ представлена на рис. 10.33 [85-87]. Эвтектика содержит 21 % PbSe и кристаллизуется при 958 К [86] (930 К [85]). В системе обнаружены три соединения: PbBi_2Se_4 и PbBi_4Se_7 , плавящиеся инконгруэнтно соответственно при 998 и 978 К [86] (973 и 948 К [85]), а также фаза, имеющая область гомогенности при 1000 К в интервале 69-72 % Bi_2Se_3 и плавящаяся инконгруэнтно при 1023 К [86] (соединение $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9$, плавящееся инконгруэнтно при 993 К [85]). При изучении тонких пленок в системе обнаружено соединение $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ [88]. Соединения $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9$, PbBi_2Se_4 и PbBi_4Se_7 имеют ширину запрещенной зоны соответственно 0,24, 0,32 и 0,12 эВ [85]. Растворимость Bi_2Se_3 в PbSe достигает 11 % [86] (20 % [85]). Параметр элементарной ячейки в зависимости от состава в области твердых растворов изменяется линейно [86].

Исходные образцы отжигали при 920-1020 К в течение 720-1824 ч [86] (при 820-990 К в течение 1-5 месяцев [85]). Соединения PbBi_2Se_4 и $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ получали перекристаллизацией через газовую фазу [88,89]. Сис-



Р и с. 10.33. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ [86]



Р и с. 10.34. Диаграмма состояния системы $\text{PbSe-Bi}_2\text{Te}_3$ [90]

тема исследована методами ДТА, РФА, МСА и ХА, а также измерением микротвердости, термоЭДС, электро- и теплопроводности [85].

Система PbSe-Bi₂Te₃

В системе PbSe-Bi₂Te₃ образуется соединение 2PbSe·3Bi₂Te₃, плавящееся инконгруэнтно и дающее эвтектику с Bi₂Te₃ при 851 К (рис. 10.34) [90]. Система исследована методами ДТА и РФА.

Система PbSe-Nb

В тройной системе Pb-Nb-Se образуется соединение Pb_{0,40}Nb₆Se₈, кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 10,004 \text{ \AA}$ и $c = 3,465 \text{ \AA}$ [91].

Система PbSe-Mo

В тройной системе Pb-Mo-Se образуется соединение Pb_{0,5}Mo₃Se₄, кристаллизующееся в ромбоэдрической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 6,810 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,23^\circ$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 7,4 и 7,42 г/см³ [92].

Синтез с помощью низкотемпературной диффузии Pb в Mo₁₅Se₁₉ при 750 К приводит к образованию фаз Pb_{2,3}Mo₁₅Se₁₉ (А) (если исходный Mo₁₅Se₁₉ получен при взаимодействии HCl с In₃Mo₁₅Se₁₉), Pb₂Mo₁₅Se₁₉ (В) и Pb_{2,15}Mo₁₅Se₁₉ (С) (если исходный Mo₁₅Se₁₉ получен взаимодействием HCl с In₂Mo₁₅Se₁₉, кристаллизующихся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки: А - $a = 9,6111 \text{ \AA}$, $c = 19,591 \text{ \AA}$; В - $a = 9,6832 \text{ \AA}$, $c = 57,782 \text{ \AA}$; С - $a = 9,680 \text{ \AA}$, $c = 57,772 \text{ \AA}$ [93]. Фазы А, В и С разлагаются при температурах выше 1070 К.

Система PbSe-MnSe

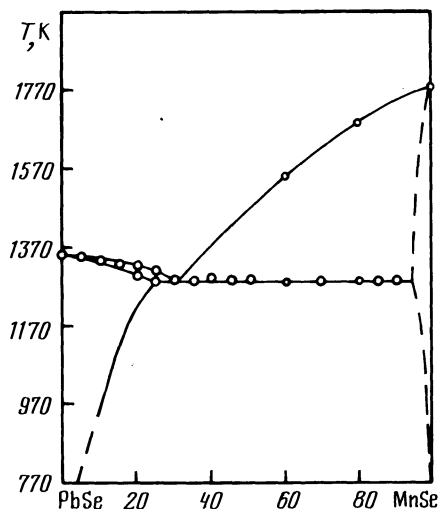
Диаграмма состояния системы PbSe-MnSe (рис. 10.35) эвтектического типа [94]. Эвтектика содержит 30 % MnSe и кристаллизуется при 1298 К. Растворимость α - MnSe в PbSe увеличивается от 10 % при 990 К [16,94] до 17 % при 1200 К и 25 % при эвтектической температуре [94]. Растворимость PbSe в α -MnSe при эвтектической температуре не превышает 5 %. Параметр элементарной ячейки в зависимости от состава в области твердых растворов на основе PbSe изменяется линейно [94].

Исходные образцы отжигали при 990, 1140 и 1200 К в течение соответственно 820, 520 и 450 ч [16,94]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [94].

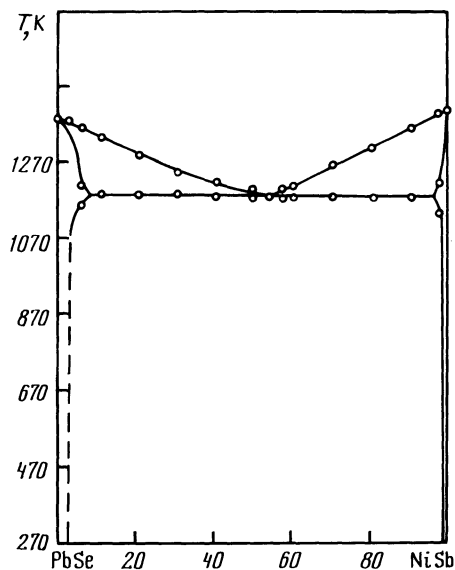
Система PbSe-Fe

Растворимость Fe в PbSe в интервале 970-1170 К имеет ретроградный характер и находится в пределах $8 \cdot 10^{18}$ - $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [8].

Исходные образцы отжигали при 970-1150 К в течение 100-136 ч. Растворимость Fe в PbSe определяли с помощью радиоактивных изотопов [8].



Р и с. 10.35. Диаграмма состоя-
ния системы PbSe-MnSe [94]



Р и с. 10.36. Диаграмма состоя-
ния системы PbSe-NiSb [99]

Система PbSe-Co

В системе PbSe-Co образуется соединение $\text{Co}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, кристаллизующееся в гексагональной структуре [95,96]. Указанное соединение может быть получено взаимодействием либо элементарных веществ, либо Co_3Se_2 и Pb, либо PbSe и Co [95].

Система PbSe-Ni

В системе PbSe-Ni образуется соединение $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, плавящееся инконгруэнтно при 973 К [97] и кристаллизующееся в гексагональной структуре [95,96] с параметрами элементарной ячейки $a = 5,616 \text{ \AA}$, $c = 14,292 \text{ \AA}$ [96] (в моноклинной структуре с параметрами $a = 9,719 \text{ \AA}$, $b = 5,755 \text{ \AA}$, $c = 5,608 \text{ \AA}$, $\beta = 124,24^\circ$ [98]). Эвтектика содержит 55 % (20 мас.%) Ni и кристаллизуется при 943 К. Взаимная растворимость исходных компонентов незначительна [97].

Исходные образцы отжигали при 900 К в течение 500 ч [97]. Соединение $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ получали взаимодействием либо элементарных веществ, либо PbSe и Ni [95], либо Ni_3Se_2 и Pb [98]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [97].

Система PbSe-NiSb

Диаграмма состояния системы PbSe-NiSb (рис. 10.36) эвтектического типа [99]. Эвтектика содержит 32 % NiSb и кристаллизуется при 1173 К. Растворимость NiSb в PbSe достигает 2 %, а PbSe в NiSb - 1 %.

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение трех дней. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости [99].

Система PbSe-Rh

В системе PbSe-Rh образуется соединение $Rh_3Pb_2Se_2$, кристаллизующееся в гексагональной структуре [95,96]. Соединение $Rh_3Pb_2Se_2$ получали взаимодействием либо элементарных веществ, либо Rh_3Se_2 и Pb, либо PbSe и Rh [95].

Система PbSe-Pd

В системе PbSe-Pd образуется соединение $Pd_3Pb_2Se_2$, кристаллизующееся в гексагональной структуре [95,96] с параметрами элементарной ячейки $a = 5,893 \text{ \AA}$ и $c = 14,621 \text{ \AA}$ [96]. Соединение $Pd_3Pb_2Se_2$ получали либо взаимодействием элементарных веществ, либо Pd_3Se_2 и Pb, либо PbSe и Pd [95].

Литература

1. Гусейнов Г.Д., Годжаев Э.М., Халилов Х.Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8, № 9. С. 1569-1572.
2. Legendre B., Souleau C. // Bull. Soc. chim. France. 1972. N 2. P. 463-472.
3. Vlayet F., Roubin M. // C.r. Acad. sci. 1978. Vol. C286, N 9. P. 285-288.
4. Новоселова А.В., Шлейфман Ж.Г., Зломанов В.П., Слома Р.К. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3, № 7. С. 1143-1146.
5. Rouland J.-Ch., Legendre B., Souleau C. // J. Chem. Res. Synop. 1977. N 10. P. 242-243.
6. Харахорин Ф.Ф., Гамбарова Д.А., Аксенов В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1, № 9. С. 1502-1505.
7. Sealy B.J., Crocker J. // J. Mater. Sci. 1973. Vol. 8, N 9. P. 1247-1252.
8. Харахорин Ф.Ф., Гамбарова Д.А., Аксенов В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 3. С. 489-490.
9. Олейник Г.С., Мизецкий П.А., Низкова А.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 5. С. 873-874.
10. Томашик З.Ф., Олейник Г.С., Томашик В.Н., Низкова А.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17, № 12. С. 2155-2158.
11. Leute V., Böttner H. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1978. Bd. 82, N 3. S. 302-306.
12. Томашик З.Ф., Олейник Г.С., Томашик В.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 261-263.
13. Wald F., Rosenberg A.J. // J. Phys. and Chem. Solids. 1965. Vol. 26, N 7. P. 1087-1091.
14. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 8. С. 1267-1270.
15. Ванярхо В.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 11. С. 2025-2026.
16. Ванярхо В.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3, № 7. С. 1276-1277.
17. Ванярхо В.Г., Зломанов В.Г., Новоселова А.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1968. № 6. С. 108-109.
18. Leute V., Köller H.-J. // Z. phys. Chem. (BRD). 1986. Bd. 149, N 2. S. 213-227.
19. Klee W., Schäfer H. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, N 7. P. 1033-1038.

20. Балицкий, А.И., Луцк Н.Ю., Стахира И.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 1988-1991.
21. Eholié R., Kamsu K.J., Flahaut J. // C.r. Acad. sci. 1969. Vol. C268, N 8. P. 700-702.
22. Eholié R., Flahaut J. // Bull. Soc. chim. France. 1972. N 4. P. 1245-1249.
23. Меликова З.Д., Рустамов П.Г. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22, № 10. С. 2877-2879.
24. Меликова З.Д., Рустамов П.Г. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. №10. С. 2847-2849.
25. Рустамов П.Г., Меликова З.Д., Алиджанов М.А. // Азерб. хим. журн. 1974. № 5/6. С. 118-120.
26. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 1. С. 253-254.
27. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 9. С. 1519-1521.
28. Гицу Д.В., Попович Н.С., Чебановский А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 7. С. 1183-1185.
29. Гицу Д.В., Попович Н.С., Чебановский А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 6. С. 988-990.
30. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Аббасова Э.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 9. С. 1671-1673.
31. Файзуллина Н.Р., Латыпов З.М., Савельев В.П. // Тр. 7-го Науч. семинара по терм. анализу. Казань, 2-4 июня 1981. Казань. 1983. С. 49-54 / Рукопись деп. в ОНИИТЭХим г.Черкаassy. № II50хп-Д83.
32. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 3. С. 587-588.
33. Насибов И.О., Султанов Т.И., Шафагатова Г.Г. // Науч. тр. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, 1979. № 3. С. 11-14.
34. Patrie M., Guittard M., Pardo M.-P. // Bull. Soc. chim. France. 1969. N 11. P. 3832-3834.
35. Насибов И.О., Султанов Т.И., Шафагатова Г.Г., Абилов Ч.И. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 3. С. 403-405.
36. Насибов И.О., Султанов Т.И., Шафагатова Г.Г. Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24, № 9. С. 2574-2577.
37. Насибов И.О., Султанов Т.И., Рустамов П.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 9. С. 1535-1537.
38. Насибов И.О., Султанов Т.И., Мургузов М.И., Шафагатова Г.Г. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 4. С. 556-558.
39. Насибов И.О., Мардахаев Б.Н., Султанов Т.И. // Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук. 1978. № 2. С. 58-63.
40. Насибов И.О., Султанов Т.И., Рустамов П.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 3. С. 426-428.
41. Шафагатова Г.Г., Насибов И.О., Султанов Т.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24, № 8. С. 2197-2200.
42. Насибов И.О., Султанов Т.И., Шафагатова Г.Г. // Науч. тр. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук. 1979. № 4. С. 3-6.
43. Насибов И.О., Султанов Т.И., Шафагатова Г.Г. // Азерб. хим. журн. 1981. № 5. С. 94-97.
44. Насибов И.О., Султанов Т.И., Мардахаев Б.Н. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 8. С. 2263-2264.
45. Mecholsky J.J., Srinivasan G.R., Meynihan C.T., Macedo P.B. // J. Non-Cryst. Solids. 1973. Vol. 11, N 4. P. 331-340.
46. Feltz A., Senf L. // Z. anorg. und allg. Chem. 1978. Bd. 444, N 7. S. 195-210.

47. Ludwig W., Feltz A. // 12-й Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии: Реф. докл. и сообщ. № 7. Тез. докл., предст. иностр. учеными. М.: Наука, 1981. С. 98-100.
48. Латыпов З.М., Савельев В.П., Зломанов В.П., Аверьянов И.С. // Сб. аспирантских работ Казан. ун-та. Естеств. науки. Химия. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1973. С. 46-52.
49. Jumas J.-C., Ribes M., Philippot E., Maurin M. // C.r. Acad. sci. 1972. Vol. C275, N 4. P. 269-272.
50. Латыпов З.М., Савельев В.П., Аверьянов И.С., Ульданов А.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 11. С. 2092-2094.
51. Латыпов З.М., Савельев В.П., Зломанов В.П., Парфенов В.В. // Физико-химическое изучение неорганических соединений. Чебоксары. 1976. Вып. 3. С. 135-140.
52. Штанов В.И., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 2. С. 358-360.
53. Поповкин Б.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8, № 5. С. 1224-1227.
54. Зломанов В.П., Поповкин Б.А., Тананаева О.И., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7, № 12. С. 2746-2751.
55. Steininger J. // Met. Trans. 1970. Vol. 1, N 10. P. 2939-2941.
56. Grimes D.E. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1965. Vol. 233, N 7. P. 1442-1444.
57. Кузнецов В.Л., Гаськов А.М., Зломанов В.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 6. С. 902-906.
58. Елагина Е.И., Абрикосов Н.Х. // Докл. АН СССР. 1956. Т. III, № 2. С. 353-354.
59. Gangulee A. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1969. Vol. 245, N 8. P. 1839-1840.
60. Darrow M.S., White W.B., Roy R. // J. Mater. Sci. 1969. Vol. 4, N 4. P. 313-319.
61. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Гаськов А.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2957-2967.
62. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Гаськов А.М., Кузнецов В.Л. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 2. С. 393-401.
63. Крапухин В.В., Соколов И.А., Цвейбак И.Я. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58, № 9. С. 2370-2372.
64. Кузнецов В.Л., Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 9. С. 1483-1485.
65. Кузнецов В.Л., Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 5. С. 848-850.
66. Новоселова А.В., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 2. С. 381-382.
67. Родионов Ю.И., Клокман В.Р., Мякишев К.Г. // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17, № 3. С. 846-851.
68. Новоселова А.В., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 2. С. 257-261.
69. Rabenau A., Rau H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1968. Bd. 369, N 3/6. S. 295-305.
70. Новоселова А.В., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, № 8. С. 1397-1402.
71. Один И.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 6. С. 1173-1174.
72. Приц И.П., Потерий М.В., Воршилов Ю.В. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55, № 2. С. 135-137.
73. Becker R., Brockner W., Schäfer H. // Z. Naturforsch. 1984. Bd. A39, N 4, S. 357-361.

74. Yun H., Ibers J.A. // *Acta crystallogr.* 1987. Vol. C43, N 10. P. 2002-2004,
75. Carpentier C.D., Nitsche R. // *Mater. Res. Bull.* 1974. Vol. 9, N 4. P. 401-410.
76. Klingen W., Ott R., Hahn H. // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1973. Bd. 396, N 3. S. 271-278.
77. Брусиловец А.И., Теплякова Н.В. // *Журн. неорганической химии.* 1974. Т. 19, № 11. С. 3167-3168.
78. Дембовский С.А., Кириленко В.В., Хворостенко А.С. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1971. Т. 7, № 10. С. 1859-1861.
79. Дембовский С.А., Кириленко В.В., Хворостенко А.С., Лужная Н.П. // *Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава.* Ужгород: Ужгород. ун-т. 1970. С. 64-68.
80. Елагина Е.И. // *Вопросы металлургии и физ. полупроводников.* М.: АН СССР. 1961. С. 148-152.
81. Frumar M., Řehák B., Ticha H., Koudelka L. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1972. Vol. 37, N 7. P. 2317-2323.
82. Палатник Л.С., Коновалов О.М., Гладких Н.Т., Колесников В.Н. // *Физика металлов и металловедение.* 1961. Т. 11, № 5. С. 677-680.
83. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломеец Л.А. и др. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1972. Т. 8, № 12. С. 2120-2124.
84. Ефимова В.Е., Захарюгина Г.Ф., Коломеец Л.А. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1968. Т. 4, № 1. С. 32-38.
85. Елагина Е.И. // *Вопросы металлургии и физ. полупроводников.* М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 153-158.
86. Годовиков А.А., Ненашева С.Н., Лейбсон Р.М. // *Материалы по генетич. и эксп. минералогии.* Новосибирск: Наука, 1967. Т. 5. С. 34-54.
87. Малевский А.Ю., Рихтер Т.Л., Верес Г.И. // *Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов.* 1963. Вып. 18. С. 30-43.
88. Агаев К.А., Талыбов А.Г., Семилетов С.А. // *Кристаллография.* 1966. Т. 11, № 5. С. 736-740.
89. Агаев К.А., Семилетов С.А. // *Кристаллография.* 1968. Т. 13, № 2. С. 258-260.
90. Даценко А.М., Разважной Е.И., Чашин В.А. // *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та.* 1981. № 120. С. 32-34.
91. Huan G., Greenblatt M. // *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22, N 4. P. 505-512.
92. Guillevic J., Lestrat H., Grandjean D. // *Acta crystallogr.* 1976. Vol. B32, N 5. P. 1342-1345.
93. Tarascon J.M., Hull G.W., Waszczak J.V. // *Mater. Res. Bull.* 1985. Vol. 20, N 8. P. 935-946.
94. Ванярхо В.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В., Фокин В.Н. // *Изв. АН СССР. неорганические материалы.* 1969. Т. 5, № 10. С. 1699-1702.
95. Zabel M., Wandering S., Range K.-J. // *Z. Kristallogr.* 1979. Bd. 149. N 1-2. S. 157.
96. Zabel M., Wandering S., Range K.-J. // *Z. Naturforsch.* 1979. Bd. B34, N 2. S. 238-241.
97. Мюллер Н.Н., Сотникова Л.И. // *Изв. АН СССР. неорганические материалы.* 1969. Т. 5, № 11. С. 1899-1902.
98. Michelet A., Collin G. // *J. Less-Common Metals.* 1976. Vol. 45, N 2. P. 185-191.
99. Заргарова М.И., Кулиев А.З., Кахраманов К.Ш., Рошаль Р.М. // *Азерб. хим. журн.* 1975. № 6. С. 138-140.

Глава II

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ PbTe

Система $\text{PbTe}-\text{NaTe}$

Система $\text{PbTe}-\text{NaTe}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Na}-\text{Te}$ в связи с инконгруэнтным характером плавления NaTe [1]. В системе первично кристаллизуются PbTe и Na_2Te . Термические эффекты при 633 К соответствуют совместной кристаллизации PbTe и Na_2Te , а при 593 К - перитектическому выделению NaTe [1]. Равновесный коэффициент распределения NaTe в PbTe составляет 0,20 [2].

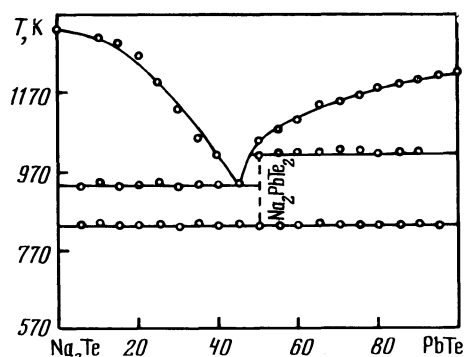
Исходные образцы отжигали при 550 К в течение 170 ч. Система исследована методами ДТА и РФА [1].

Система $\text{PbTe}-\text{Na}_2\text{Te}$

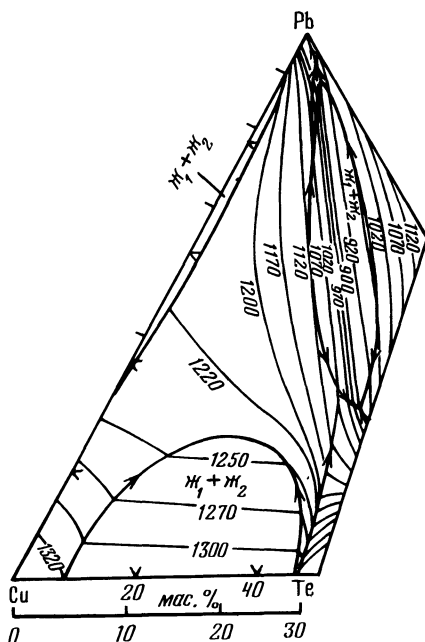
Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Na}_2\text{Te}$ представлена на рис. II.1 [1]. Эвтектика содержит 50 % Na_2Te и кристаллизуется при 923 К. В системе образуется соединение Na_2PbTe_2 , плавящееся инконгруэнтно при 993 К. Система исследована методами ДТА и РФА [1].

Система $\text{PbTe}-\text{CsCl}$

При 910 К в расплаве CsCl растворяется 0,001 % PbTe [3]. Растворимость PbTe в CsCl определяли методом изотермического насыщения с последующим анализом солевой фазы.



Р и с. II.1. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Na}_2\text{Te}$ [1]



Р и с. II.2. Часть поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Pb}-\text{Cu}-\text{Te}$ [5]

Система PbTe-CsJ

Диаграмма состояния системы PbTe-CsJ эвтектического типа [4]. Эвтектика вырождена со стороны CsJ и кристаллизуется при 913 К. В системе имеется широкая область расслаивания при 1183 К. Растворимость CsJ в PbTe достигает 0,4 %.

Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 300 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением электропроводности и термоЭДС [4].

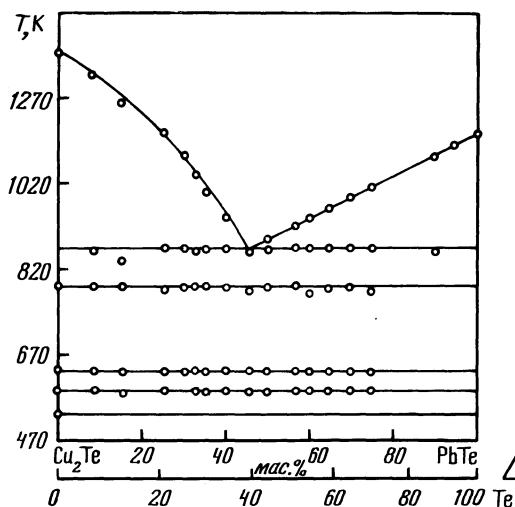
Система PbTe-Cu

Система PbTe-Cu является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Cu-Te [5-7].

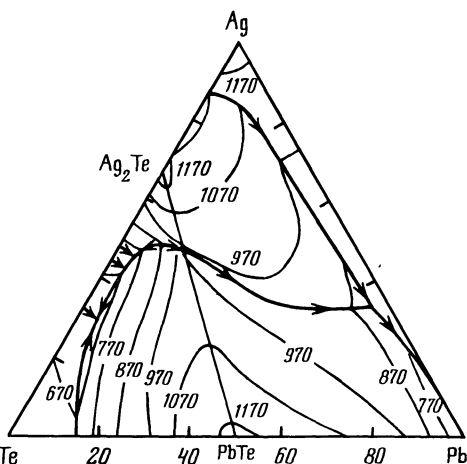
На поверхности ликвидуса системы $\text{PbTe-Cu}_2\text{Te-Cu-Pb}$ (рис. II.2), являющейся частью тройной системы Pb-Cu-Te , имеются три области расслаивания, две из которых примыкают к сторонам $\text{Cu-Cu}_2\text{Te}$ и Cu-Pb , а третья находится внутри концентрационной трапеции [5]. В системе имеется тройная эвтектика при 598,5 К и тройная перитектика при 868 К. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [5-7].

Система $\text{PbTe-Cu}_2\text{Te}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Cu}_2\text{Te}$ (рис. II.3) эвтектического типа [5,7]. Эвтектика содержит 38,8 % (45,5 мас.%) PbTe и кристаллизуется при 922 К. Термические эффекты при 533, 589, 635 и 833 К соответствуют полиморфным превращениям Cu_2Te . Растворимость исходных компонентов друг в друге незначительна. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [5,7].



Р и с. II.3. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Cu}_2\text{Te}$ [5]



Р и с. II.4. Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Ag-Te [8]

Система PbTe-Ag

Система PbTe-Ag является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Ag-Te [6,8]. В системе первично кристаллизуются PbTe, Ag₂Te и Ag.

Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Ag-Te представлена на рис. II.4 [8]. На концентрационном треугольнике небольшую область занимает поле первичной кристаллизации PbTe.

Исходные образцы отжигали при 540 К в течение четырех недель [8] (при 920 и 1220 К в течение соответственно 46 и 20 ч [6,8]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [6,8].

Система PbTe-AgSbTe₂

Система PbTe-AgSbTe₂ является неквазибинарным сечением четверной системы Pb-Ag-Sb-Te [9,10]. Со стороны AgSbTe₂ в системе образуется Ag₂Te. При 670 и 770 К область твердых растворов на основе PbTe достигает соответственно 79 и 74 % AgSbTe₂ [9] и увеличивается с понижением температуры [9,10]. В области твердых растворов параметр элементарной ячейки в зависимости от состава изменяется линейно [II,12].

Исходные образцы отжигали при 670, 770 и 820 К в течение соответственно 750, 500 и 300 ч. Система исследована методами ДТА, МСА и дилатометрического анализа [9].

Система PbTe-Ag₁₉Sb₂₉Te₅₂

Система PbTe-Ag₁₉Sb₂₉Te₅₂ является неквазибинарным сечением четверной системы Pb-Ag-Sb-Te [I3]. Со стороны Ag₁₉Sb₂₉Te₅₂ в системе образуется Sb₂Te₃. При температурах выше 800 К в системе существует непрерывный ряд твердых растворов. При 520, 610 и 670 К область твердых растворов на основе PbTe составляет соответственно 85, 77 и 64 % Ag₁₉Sb₂₉Te₅₂.

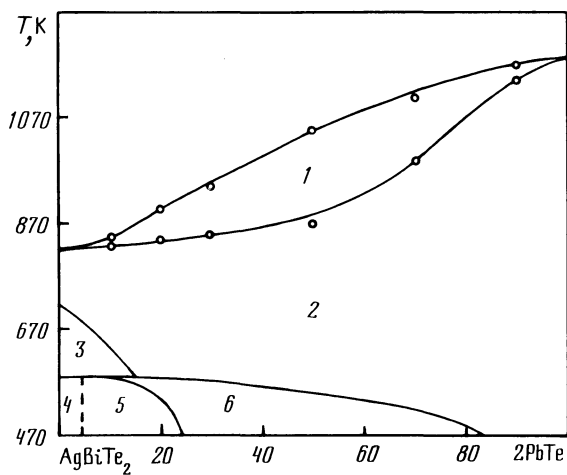
Исходные образцы отжигали при 480-800 К в течение 500-1300 ч. Система исследована методами РФА и МСА [I3].

Система PbTe-AgBiTe₂

Система 2PbTe-AgBiTe₂ является неквазибинарным сечением четвертной системы Pb-Ag-Bi-Te (рис. II.5) [I4]. При температурах выше температуры разложения AgBiTe₂ в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов [II,I4], которые при понижении температуры распадаются с образованием Ag₂Te, Bi₂Te₃ и PbBi₄Te₇ [I4]. При 593 К в системе протекает перитектическая реакция. В области твердых растворов параметр элементарной ячейки в зависимости от состава изменяется линейно [II].

Согласно [I5] в системе образуется соединение AgPbBiTe₃, плавящееся при 978 К и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 6,306 \text{ \AA}$, рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 6,00 и 5,96 г/см³.

Исходные образцы отжигали при 420, 740 и 790 К в течение соответственно 60, 8 и 9 дней. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I4].



Р и с. II.5. Политермическое сечение $2\text{PbTe}-\text{AgBiTe}_2$ [I4]

1 - ж+ α ; 2 - α ; 3 - $\alpha + \text{Ag}_2\text{Te} + \text{Bi}_2\text{Te}_3$; 4 - $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{PbBi}_4\text{Te}_7$; 5 - $\text{PbBi}_4\text{Te}_7 + \text{Ag}_2\text{Te}$; 6 - $\alpha + \text{PbBi}_4\text{Te}_7 + \text{Ag}_2\text{Te}$

Система $\text{PbTe}-\text{AgTe}$

Растворимость AgTe в PbTe достигает 1,5 % [I6].

Система $\text{PbTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$

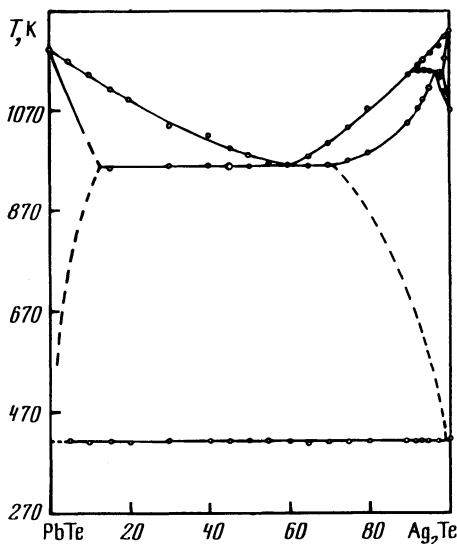
Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$ (рис. II.6) эвтектического типа [I6, I7]. Эвтектика содержит 62 % Ag_2Te и кристаллизуется при 967 К. Со стороны Ag_2Te имеются два полиморфных превращения. При введении PbTe в Ag_2Te стабилизируется модификация $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$, температура α - β -превращения понижается от 420 до 413 К, а температура β - γ -превращения повышается от 1076 до 1151 К. Термические эффекты при 748 К [I6] не обнаружены [I7]. Растворимость PbTe в $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ не обнаружена, в $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ достигает 29 %, в $\gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$ - 1,5 %, а растворимость $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ в PbTe - 12 % [I7]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I6, I7].

Система $\text{PbTe}-\text{Ag}_5\text{Te}_3$

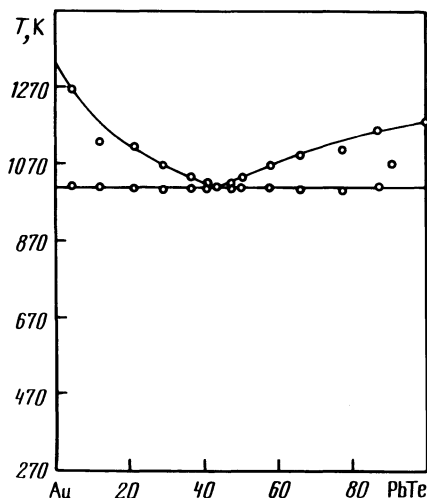
Растворимость Ag_5Te_3 в PbTe достигает 3,9 % Ag [I6].

Система $\text{PbTe}-\text{Au}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Au}$ (рис. II.7) эвтектического типа [I8, I9]. Эвтектика содержит 57,15 % Au и кристаллизуется при 1021 К [I8] (42 % Au и 1015 К [I9]). Взаимная растворимость исходных компонентов незначительна.



Р и с. II.6. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$ [17]



Р и с. II.7. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Au}$ [18]

Поверхность ликвидуса тройной системы $\text{Pb}-\text{Au}-\text{Te}$ представлена на рис. II.8 [18]. В подсистеме $\text{PbTe}-\text{AuTe}_2-\text{Te}$ тройная эвтектика (E_1) содержит 5,6 % Pb , 81,7 % Te , 17,7 % Au и кристаллизуется при 661 К, а в подсистеме $\text{PbTe}-\text{AuTe}_2-\text{Au}$ (E_2) 35,7 % Au , 10,7 % Pb , 53,6 % Te и кристаллизуется при 675 К. В подсистеме $\text{PbTe}-\text{Au}-\text{Pb}$ имеются три тройные перитектические точки: P_1 (693 К), P_2 (522 К), P_3 (488 К) и тройная эвтектическая точка (E_3) при 483 К, которая практически сливается с эвтектикой в системе $\text{Au}-\text{Pb}$. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [18,19].

Система $\text{PbTe}-\text{AuTe}_2$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{AuTe}_2$ (рис. II.9) эвтектического типа [18]. Эвтектика содержит 22,5 % PbTe и кристаллизуется при 699 К. Взаимная растворимость исходных компонентов незначительна. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [18].

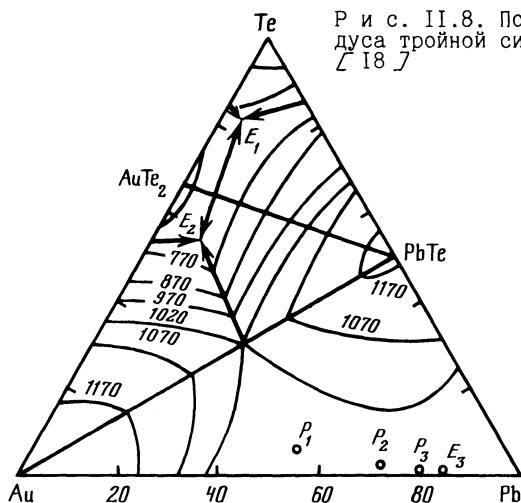
Система $\text{PbTe}-\text{MgTe}$

Часть диаграммы состояния системы $\text{PbTe}-\text{MgTe}$ имеет аномальный максимум при 7-8 % MgTe [20]. Предельная растворимость MgTe в PbTe достигает 6,5 %. Коэффициент распределения MgTe в PbTe $k > 1$ [20,21].

Исходные образцы отжигали при 520-1070 К в течение 3-170 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [20].

Система $\text{PbTe}-\text{Zn}$

Система $\text{PbTe}-\text{Zn}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Zn}-\text{Te}$ [6,22]. Процесс выделения ZnTe происходит под расслаиванием,

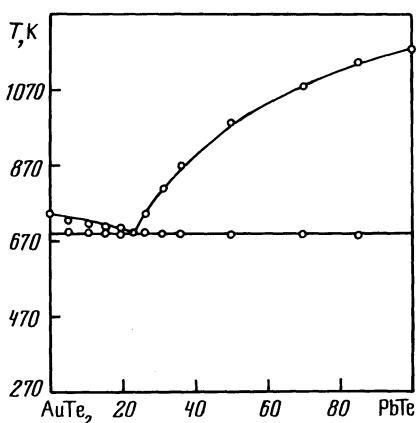


Р и с. 11.8. Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Au-Te [18]

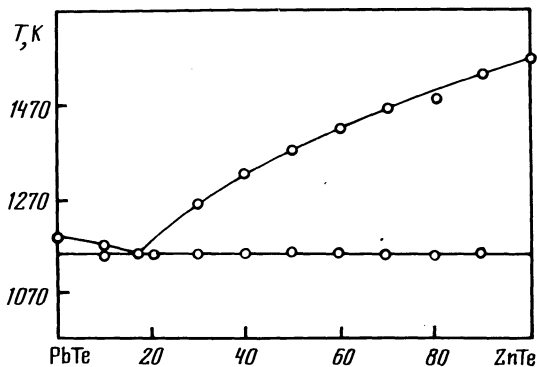
которое находится в интервале 13-100 % Zn. Полная кристаллизация всех фаз в области вторичной системы PbTe-ZnTe-Pb заканчивается при 573 К и 49 % Zn, а системы Pb-Zn-ZnTe - при 583 К и 50,5 % Zn [22].

Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Zn-Te состоит из 5 полей первичной кристаллизации [22]. Основную часть треугольника занимает поле первичной кристаллизации ZnTe, большая часть которого находится под областью расслаивания. Тройная эвтектика PbTe+ZnTe+Te кристаллизуется при 673 К.

Исходные образцы отжигали при температурах ниже температур солидуса в течение 200 ч [22] (при 1220 К в течение 15 ч, а затем при 870 К в течение 48 ч [6]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [6,22].



Р и с. 11.9. Диаграмма состояния системы PbTe-AuTe₂ [18]



Р и с. 11.10. Диаграмма состояния системы PbTe-ZnTe [23]

Система PbTe-ZnTe

Диаграмма состояния системы PbTe-ZnTe (рис. II.10) эвтектического типа [22,23]. Эвтектика содержит 17 % ZnTe и кристаллизуется при 1160 К [23] (10 % ZnTe и 1148 К [22]). Растворимость ZnTe в PbTe при 1070 К составляет 1,5 %, а при 520 К - 1 % [24]. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [22,23].

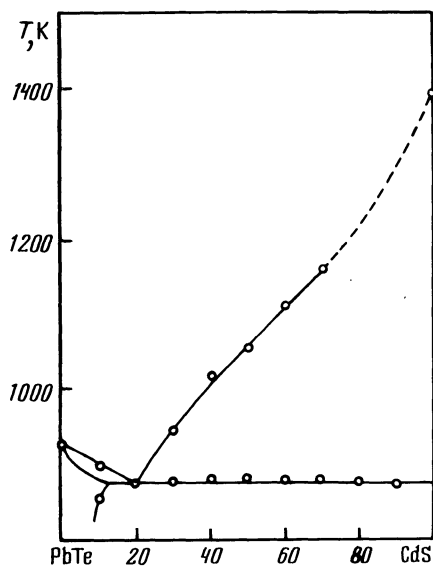
Система PbTe-Cd

Система PbTe-Cd является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Cd-Te [6,25,26]. Тепловые эффекты при 521 и 600 К соответствуют кристаллизации тройных эвтектик CdTe+Pb+Cd и CdTe+Pb+PbTe . Растворимость Cd в PbTe при 670 К монотонно увеличивается при увеличении давления паров кадмия [27].

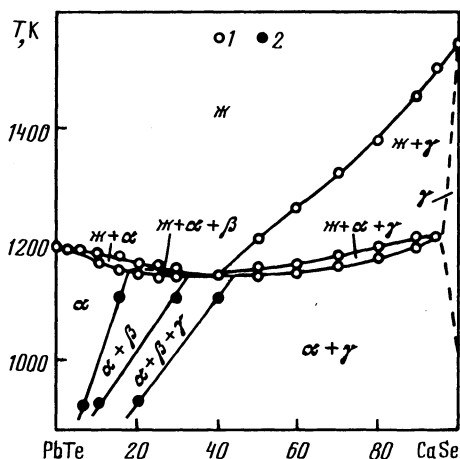
Исходные образцы отжигали при 1220 К в течение 15 ч, а затем при 870 К в течение 48 ч [6]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [6,25,26].

Система PbTe-CdS

Диаграмма состояния системы PbTe-CdS (рис. II.11) эвтектического типа [28]. Эвтектика содержит 20 % CdS и кристаллизуется при 1147 К. Растворимость CdS в PbTe при эвтектической температуре составляет 13 %, а PbTe в CdS - не превышает 1 %. Система исследована методами ДТА и МСА [28].



Р и с. II.11. Диаграмма состояния системы PbTe-CdS [28.]



Р и с. II.12. Политермическое сечение PbTe-CdS [29.]

1 - ДТА, 2 - РФА

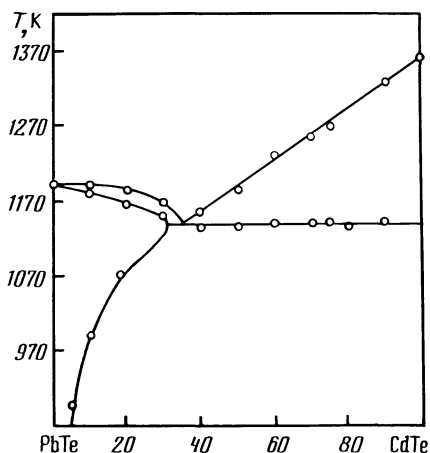
Система $\text{PbTe}-\text{CdSe}$

Система $\text{PbTe}-\text{CdSe}$ является неквазибинарным сечением тройной взаимной системы $\text{Pb}, \text{Cd} \parallel \text{Se}, \text{Te}$ (рис. II.12) [29,30]. В твердом состоянии в равновесии находятся три фазы: α (твердые растворы $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ со структурой типа NaCl), β и γ (твердые растворы $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ со структурами вюрцита и сфалерита). Растворимость CdSe в PbTe при 1140 К составляет 16 %, а PbTe в CdSe при 1270 К не превышает 2 %. Параметр элементарной ячейки в области твердых растворов на основе PbTe в зависимости от состава изменяется линейно.

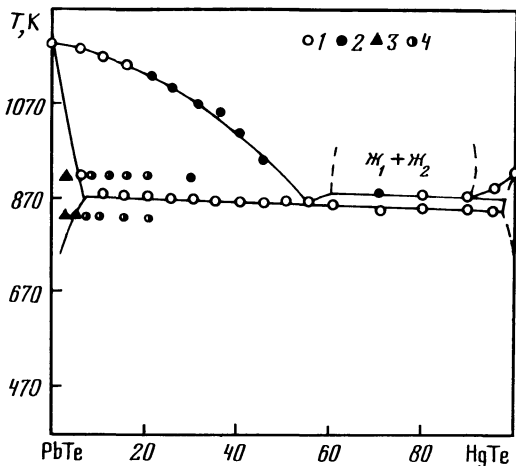
Исходные образцы отжигали при 920 и 1100 К в течение соответственно 340 и 120 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости [29,30].

Система $\text{PbTe}-\text{CdTe}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{CdTe}$ (рис. II.13) эвтектического типа [26,31,32]. Эвтектика содержит 35 % CdTe и кристаллизуется при 1143 К [31] (36 % CdTe и 1157 К [26]; 40 % CdTe и 1113 К [32]; 1139 К [33]). Растворимость CdTe в PbTe при 520, 900, 990 и 1070 К составляет соответственно 3; 4,6; 10 и 17 % [32-35] (при 720, 820 и 920 К соответственно 2, 3 и 4 % [36]). В области разбавленных твердых растворов на основе PbTe обнаружен немонотонный характер концентрационных зависимостей электрофизических свойств, что объясняется переходом разбавленных твердых растворов, в которых межпримесным взаимодействием можно пренебречь, к концентрированным, когда взаимодействие между частицами переводит кристалл в качественно новое состояние [36]. В системе $\text{PbTe}-\text{CdTe}$ этот переход осуществляется при 0,4 % PbTe .



Р и с. II.13. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{CdTe}$ [31]



Р и с. II.14. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{HgTe}$ [37,38]

1 - нагревание, 2 - охлаждение, 3 - одно- и 4 - двухфазные образцы

Исходные образцы отжигали при 720, 820 и 920 К в течение 400 и 100 ч [36]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА и измерением микро- твердости [26,31,32].

Система PbTe-HgTe

Диаграмма состояния системы PbTe-HgTe (рис. II.14) эвтектического ти- па [37-39]. Эвтектика содержит 55 % HgTe и кристаллизуется при 878 К [37,38] (76 % HgTe и 883 К [39]). В интервале 60-90 % HgTe в систе- ме имеется расслаивание [37,38] (расслаивания в системе не наблюдается [39]). Растворимость HgTe в PbTe при 700, 800, 883 и 900 К составля- ет соответственно 1,5; 3; 4,6 и 4,0 %, а растворимость PbTe в HgTe не превышает 0,5 % [39].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микро- твердости и термоЭДС [37-39].

Система PbTe-Ga

Система PbTe-Ga является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Ga-Te [6]. При взаимодействии PbTe и Ga в системе обнаружены Ga₂Te₃, Pb, а также неидентифицированная фаза (возможно, твердый раст- вор GaTe в PbTe).

Область твердых растворов на основе PbTe в тройной системе Pb-Ga-Te вытянута в направлении разреза PbTe-GaTe (рис. II.15), причем введение Ga расширяет область гомогенности PbTe как в сторону Pb, так и в сто- рону Te [40,41].

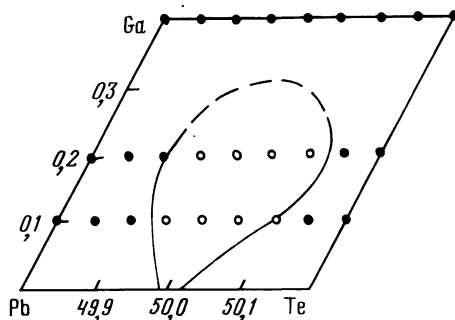
Исходные образцы отжигали при 1220 К в течение 15 ч, а затем при 870 К в течение 48 ч [6] (при 820 К в течение 300 ч [40]). Система исследо- вана методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости, термоЭДС, электропроводности и концентрации носителей тока [6,40,41].

Система PbTe-GaAs

Диаграмма состояния системы PbTe-GaAs эвтектического типа [42]. Эв- тектика содержит 11,5 % GaAs и кристаллизуется при 1148 К. Низкотемпе- ратурный термический эффект распада твердого раствора проявляется при со- держании 0,7 % GaAs.

Р и с. II.15. Область твердых растворов на основе PbTe в трой- ной системе Pb-Ga-Te при 820 К [40]

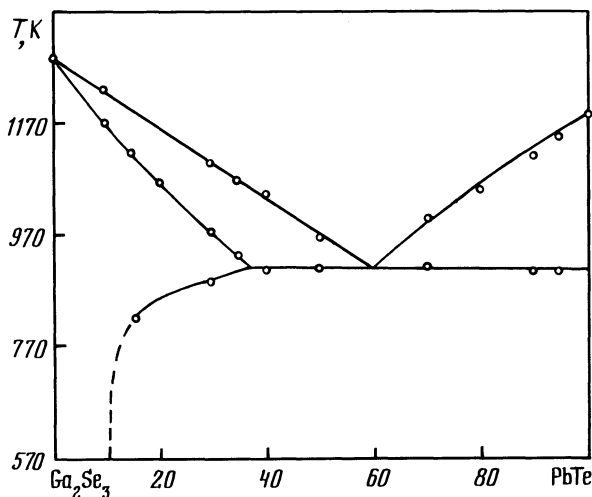
1 - одно- и 2 - двухфазные образцы



Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 100 ч. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости [42].

Система $\text{PbTe-Ga}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ga}_2\text{Se}_3$ (рис. II.16) эвтектического типа [43]. Эвтектика содержит 40 % Ga_2Se_3 и кристаллизуется при 913 К. Растворимость PbTe в Ga_2Se_3 при эвтектической температуре достигает 38 %. Система исследована методами ДТА и РФА [43].



Р и с. II.16. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ga}_2\text{Se}_3$ [43]

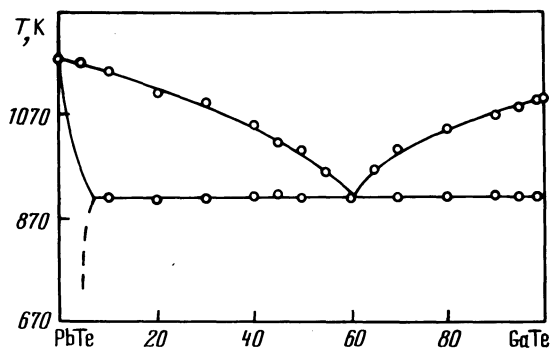
Система PbTe-GaTe

Диаграмма состояния системы PbTe-GaTe (рис. II.17) эвтектического типа [44]. Эвтектика содержит 40 % PbTe и кристаллизуется при 903 К. Растворимость GaTe в PbTe достигает 5 % [44] (15 % [45]; 1,25 % при 870 К [46]). На основе GaTe область твердых растворов незначительна [44].

Исходные образцы отжигали при 870 К в течение 500 ч [44]. Монокристаллы твердых растворов на основе PbTe получали методом Бриджмена [24]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности и термоЭДС [44-46].

Система $\text{PbTe-Ga}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ga}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. II.18 [47]. В системе образуется соединение $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$, плавящееся инкогруэнтно при 1010 К [47] (998 К [48]) и кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 10,23 \text{ \AA}$ [49] (в ромбоэдрической структуре [48]). В области 80-95 % Ga_2Te_3 имеются термические эф-

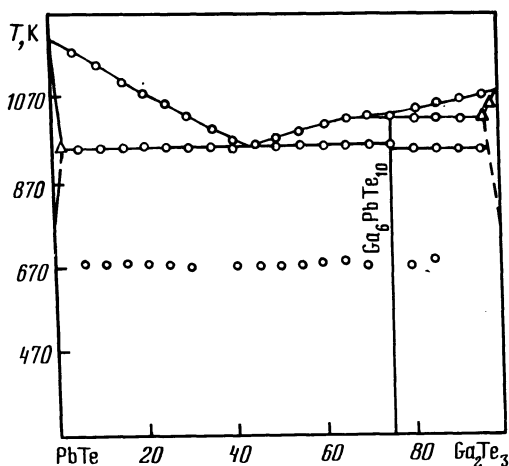


Р и с. II.17. Диаграмма состояния системы PbTe-GaTe
[44]

фекты при 939 К, обусловленные полиморфным превращением Ga_2Te_3 , а термические эффекты при 673 К авторы [47] связывают со смещением состава исследуемых образцов с разреза $\text{PbTe-Ga}_2\text{Te}_3$. Эвтектика содержит 43 % Ga_2Te_3 и кристаллизуется при 951 К. Растворимость PbTe в Ga_2Te_3 достигает 4 %, а Ga_2Te_3 в PbTe не превышает 1 % [47, 50].

Согласно [50, 51] диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ga}_2\text{Te}_3$ эвтектического типа. Эвтектика содержит 40 % Ga_2Te_3 и кристаллизуется при 823 К [50] (50 % Ga_2Te_3 и 969 К [51]). Добавление PbTe к Ga_2Te_3 повышает температуру полиморфного превращения твердых растворов на основе Ga_2Te_3 от 953 до 973 К [50], а по данным [51] полиморфное превращение Ga_2Te_3 наблюдается в системе при 943 К.

Исходные образцы отжигали при 620 (менее 60 % Ga_2Te_3) и 930 К (более 60 % Ga_2Te_3) в течение 150 ч [47] (при 670 К в течение 500 ч [50];



Р и с. II.18. Диаграмма состояния системы PbTe- Ga_2Te_3
[47]

при 920 К в течение 350 ч [51]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [47,49-51].

Система PbTe-In

Система PbTe-In является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-In-In₂Te [52]. При взаимодействии PbTe и In в системе обнаружены In₂Te₃ и Pb.

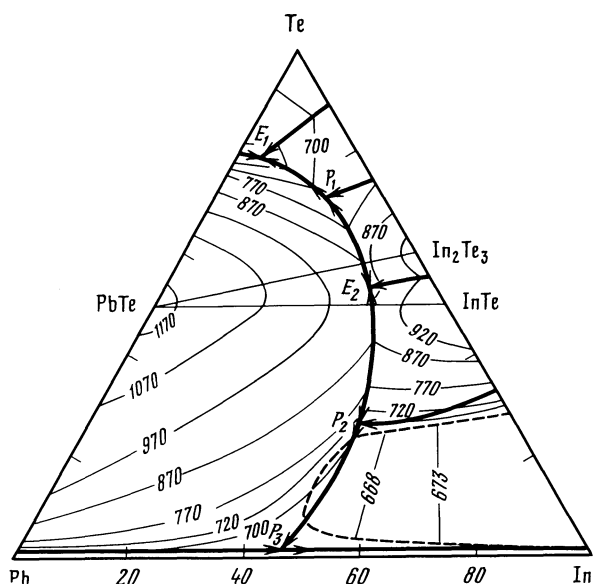
Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-In-Te (рис. II.19) состоит из 6 полей первичной кристаллизации [52]. Самую большую область занимает поле первичной кристаллизации PbTe. В системе имеется пять инвариантных точек (табл. II.I).

Т а б л и ц а II.I

Инвариантные равновесия в тройной системе Pb-In-Te [52]

Обозначение	Т, К	Реакция
E ₁	643	ж \rightleftharpoons PbTe + Te + In ₂ Te ₃
E ₂	863	ж \rightleftharpoons PbTe + In ₂ Te ₃ + InTe
P ₁	723	ж + In ₂ Te ₃ \rightleftharpoons PbTe + In ₂ Te ₅
P ₂	698	ж + InTe \rightleftharpoons PbTe + In ₉ Te ₇
P ₃	523	ж + PbTe \rightleftharpoons δ + In ₉ Te ₇

П р и м е ч а н и е. δ - твердые растворы на основе Pb.



Р и с. II.19. Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-In-Te [52]

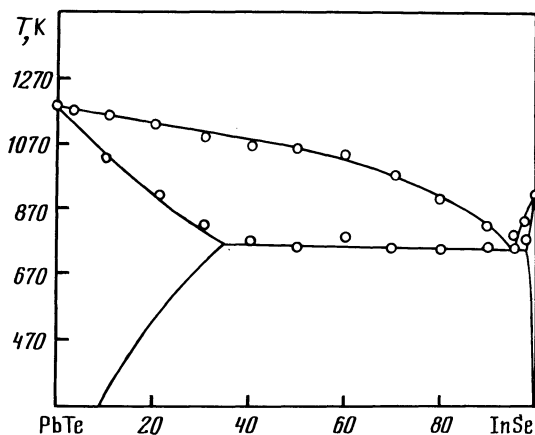
Исходные образцы отжигали при 1220 К в течение 15 ч, а затем при 870 К в течение 48 ч [6].

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [6,52].

Система PbTe-InSe

Диаграмма состояния системы PbTe-InSe (рис. II.20) эвтектического типа [53]. Эвтектика содержит 8 % PbTe и кристаллизуется при 773 К. Растворимость InSe в PbTe при эвтектической температуре достигает 35 %, а PbTe в InSe не превышает 2 %.

Исходные образцы отжигали при 670 К в течение 220 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [53].



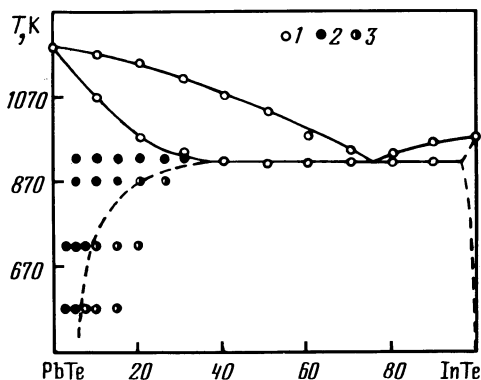
Р и с. II.20. Диаграмма состояния системы PbTe-InSe [53]

Система PbTe-InTe

Диаграмма состояния системы PbTe-InTe (рис. II.21) эвтектического типа [33,54,55]. Эвтектика содержит 25-26 % InTe и кристаллизуется при 913 К [54,55] (919 К [33]). Растворимость InTe в PbTe достигает 15 % [45] (35 % [33]); 7 % [56,57], а растворимость PbTe в InTe - 3 % [57,58]. Параметр элементарной ячейки твердых растворов на основе PbTe в зависимости от состава изменяется линейно [33].

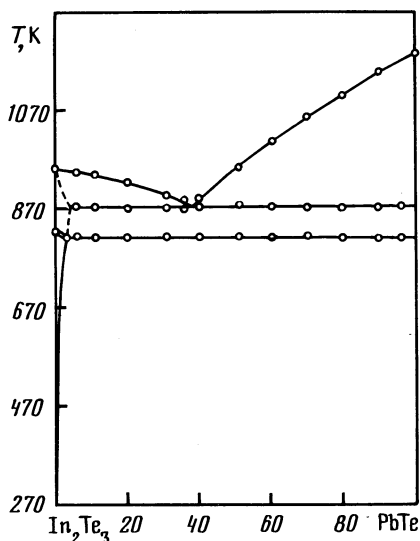
Согласно [57] диаграмма состояния системы PbTe-InTe эвтектического типа с перитектическим превращением. Эвтектика содержит 15 % PbTe и кристаллизуется при 673 К. В системе образуется соединение InPbTe_2 , плавящееся инконгруэнтно при 923 К и содержащее 52 % PbTe [57,59].

Исходные образцы отжигали при 570-970 К в течение 150-500 ч [54] (при 870 К в течение 400 ч [57]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, термоЭДС, электро- и теплопроводности [33,45,54-59].



Р и с. 11.21. Диаграмма состояния системы PbTe-InTe [54]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух-фазные образцы



Р и с. 11.22. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-In}_2\text{Te}_3$ [60]

Система $\text{PbTe-In}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-In}_2\text{Te}_3$ (рис. 11.22) эвтектического типа [60,61]. Эвтектика содержит 38 % PbTe и кристаллизуется при 873 К. Температура полиморфного превращения In_2Te_3 при введении PbTe понижается от 821 до 817 К. Растворимость PbTe в In_2Te_3 при 770 К достигает 1,5 и уменьшается до 0,05 % при комнатной температуре.

В системе образуется соединение $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ [61,62], кристаллизующееся в кубической структуре с параметром элементарной ячейки $a = 19,39 \text{ \AA}$ [62].

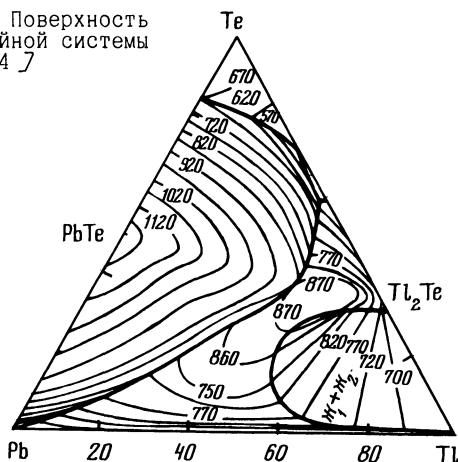
Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 300 ч [60] (при 570-1050 К в течение 200-500 ч [62]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и рентгеноспектрального микроанализа, а также измерением микротвердости [60-62].

Система PbTe-Tl

Система PbTe-Tl является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Tl-Te [63]. Линия ликвидуса, соответствующая первичному выделению PbTe , продолжается до 55 % Tl . Эффект при 865 К соответствует началу совместной кристаллизации PbTe и δ -фазы (Tl_4PbTe_3). Кристаллизация сплавов заканчивается затвердеванием твердых растворов Tl в Pb . Соединения Tl_2PbTe в системе не существует.

Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Tl-Te (рис. 11.23) состоит из пяти полей первичной кристаллизации фаз [64]. Границы области крис-

Р и с. II.23. Поверхность
ликвидуса тройной системы
Pb-Tl-Te [64]

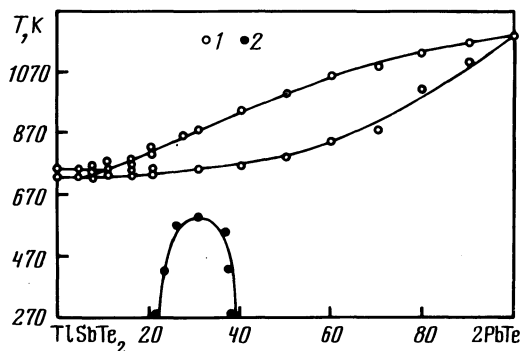


таллизации Tl_5Te_3 установить не удалось. Предполагается [64], что эта область находится в виде узкой полосы вдоль системы Tl-Te. При 520 К в тройной системе существует одна тройная фаза Tl_4PbTe_3 со значительной областью гомогенности [65].

Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 800 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности и термоЭДС [63,64].

Система $PbTe-TlSbTe_2$

Система $2PbTe-TlSbTe_2$ является неквазибинарным сечением четверной системы Pb-Tl-Sb-Te (рис. II.24) в связи с инконгруэнтным характером плавления $TlSbTe_2$ [66]. При температурах выше 600 К в системе существует непрерывный ряд твердых растворов, а при понижении температуры в интервале 20-40 % ($2PbTe$) происходит распад твердых растворов. Со стороны $PbTe$ твердые растворы кристаллизуются в кубической структуре, а со стороны $TlSbTe_2$ - в ромбоэдрической [66,67].



Р и с. II.24. Политермическое сечение $2PbTe-TlSbTe_2$
[66]

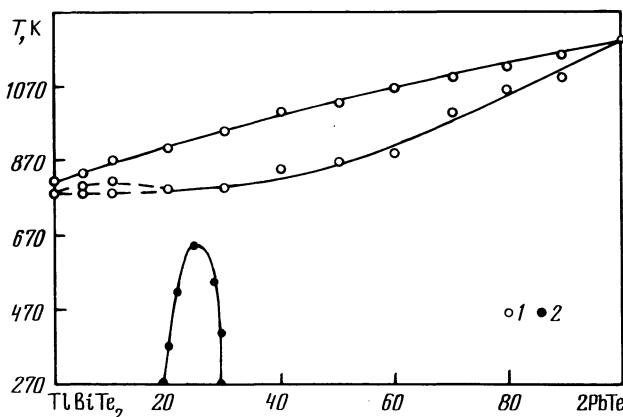
1 - ДТА, 2 - РФА

Исходные образцы отжигали при 700 К в течение 240 ч, а часть из них в ступенчатом режиме при 870 и 670 К в течение соответственно 300 и 400 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением электропроводности и термоЭДС [66].

Система PbTe-TlBiTe_2

Система 2PbTe-TlBiTe_2 является неквазибинарным сечением четверной системы Pb-Tl-Bi-Te (рис. II.25) в связи с инконгруэнтным характером плавления TlBiTe_2 [68]. При температурах выше 650 К в системе существует непрерывный ряд твердых растворов, а при понижении температуры в интервале 20-30 % (2PbTe) происходит распад твердых растворов. Со стороны PbTe твердые растворы кристаллизуются в кубической, а со стороны TlBiTe_2 - в ромбоэдрической структурах [67,68]. Соединение TlPbBiTe_3 (температура плавления 908 К, кубическая структура, $a = 6,488 \text{ \AA}$, рентгенографическая и пикнометрическая плотность соответственно 8,042 и 8,038 г/см³ [15]) в системе не обнаружено [67,68].

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 560 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [68].



Р и с. II.25. Политермическое сечение 2PbTe-TlBiTe_2 [68]
1 - ДТА, 2 - РФА

Система PbTe-TlSe

Диаграмма состояния системы PbTe-TlSe (рис. II.26) эвтектического типа [69]. Эвтектика содержит 4 % PbTe и кристаллизуется при 523 К. Растворимость TlSe в PbTe составляет 6 %, а PbTe в TlSe не превышает 1 %.

Исходные образцы отжигали при температурах на 50-60 К ниже температуры солидуса в течение месяца. Система исследована методами ДТА, МСА и измерения микротвердости [69].

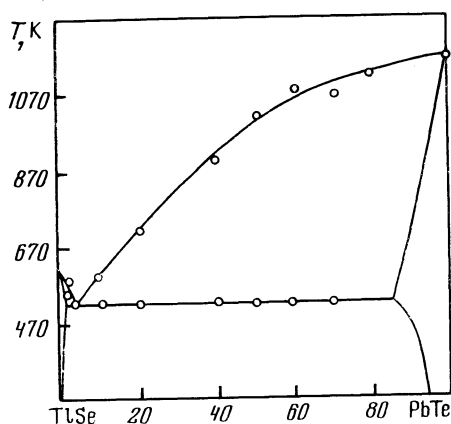
Система $\text{PbTe}-\text{TeTe}$

Система $\text{PbTe}-\text{TeTe}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Te}-\text{Te}$ [70,71]. На кривых нагревания образцов, содержащих 5-90 % TeTe имеются два эндотермических эффекта при 553 и 823 К и один высокотемпературный эндотермический эффект, температура которого понижается с увеличением содержания TeTe [71]. В интервале 90-100 % TeTe появляется термический эффект при 573 К. На термограммах неотожженных сплавов проявляются эффекты при 497 и 513 К. Отожженные образцы состоят из фаз PbTe и TeTe , а неотожженные содержат третью фазу, которая, по-видимому, имеет состав Te_4PbTe_3 . Согласно [70] при 523 К протекает невариантное взаимодействие $\text{ж} + \text{Te}_5\text{Te}_3 \rightleftharpoons \text{TeTe} + \alpha(\text{PbTe})$. Термический эффект при 723 К [71] в системе не зафиксирован [70]. Растворимость TeTe в PbTe при 520 К достигает 17 % [45,70] (1,2 % при 470 К [72]).

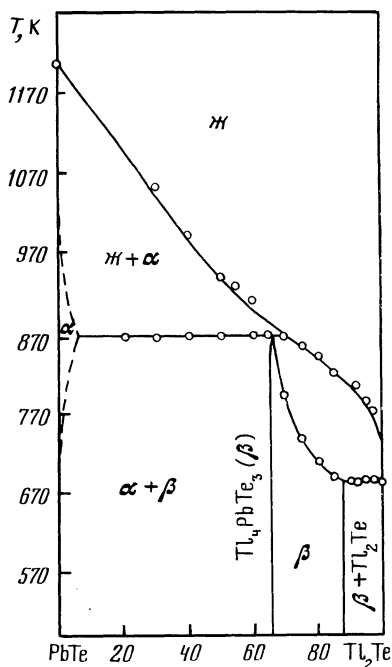
Исходные образцы отжигали при 470 К в течение 500-600 ч [71,72]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности, электропроводности и термоЭДС [45,70-72].

Система $\text{PbTe}-\text{Te}_2\text{Te}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Te}_2\text{Te}$ представлена на рис. II.27 [73]. В системе образуется соединение Te_4PbTe_3 , плавящееся инконгруэнт-



Р и с. II.26. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{TeTe}$ [69]



Р и с. II.27. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Te}_2\text{Te}$ [73]

но при 867 К, кристаллизующееся в тетрагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,838 \text{ \AA}$, $c = 13,063 \text{ \AA}$ и имеющее область гомогенности в интервале 66,5–88 % Ti_2Te . Эвтектика вырождена со стороны Ti_2Te и кристаллизуется при 687 К. Растворимость Ti_2Te в PbTe при 867 К достигает 7 % [73] (при 470 К составляет 1 % [72]).

Согласно [74] система $\text{PbTe-Ti}_2\text{Te}$ является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Ti-Te .

Исходные образцы отжигали при 470–570 К в течение 500 ч [72,74]. Монокристаллы Ti_4PbTe_3 получали методом Бриджмена-Стокбаргера [65]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности и термоЭДС [72–74].

Система $\text{PbTe-Ti}_2\text{Te}_3$

Система $\text{PbTe-Ti}_2\text{Te}_3$ является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Ti-Te в связи с инконгруэнтным характером плавления Ti_2Te_3 [64]. В интервале 0–1 % PbTe происходит первичное выделение TiTe , а при большем содержании PbTe – первичное выделение PbTe . Совместная кристаллизация TiTe и PbTe начинается при 553 К, а при 513 К происходит окончательная кристаллизация сплавов. Растворимость Ti_2Te_3 в PbTe достигает 0,5 % [64,72].

Исходные образцы отжигали при 470 К в течение 500 ч [72]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности и термоЭДС [64,72].

Система $\text{PbTe-Ti}_5\text{Te}_3$

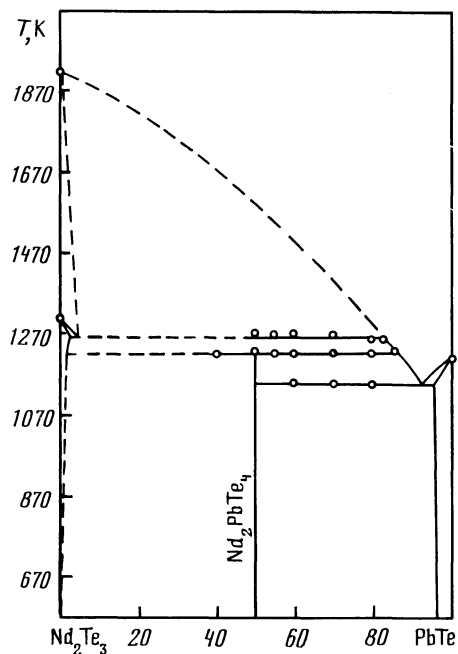
Система $\text{PbTe-Ti}_5\text{Te}_3$ является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Ti-Te [64,65]. Сечение содержит фазу переменного состава в на основе Ti_4PbTe_3 , образующуюся по перитектической реакции при 850 К. Обнаружено полиморфное превращение тройной фазы, температура которого понижается с увеличением содержания PbTe от 590 до 565 К. Область гомогенности на основе Ti_5Te_3 не превышает 3 %, а на основе PbTe – 5 % [65].

Исходные образцы отжигали при 520 К в течение 500 ч [65]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [64,65].

Система $\text{PbTe-Nd}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Nd}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. II.28 [75]. В системе образуется соединение PbNd_2Te_4 , плавящееся инконгруэнтно при 1223 К. Термические эффекты при 1263 К соответствуют полиморфному превращению твердых растворов на основе Nd_2Te_3 . Эвтектика содержит 7 % Nd_2Te_3 и кристаллизуется при 1148 К. Растворимость Nd_2Te_3 в PbTe составляет 3 %.

Система исследована методами ДТА, МСА и измерением микротвердости [75].



Р и с. II.28. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Nd}_2\text{Te}_3$ [75]

Система PbTe-SmTe

Диаграмма состояния системы PbTe-SmTe перитектического типа с температурой перитектического взаимодействия около 1273 К [76,77]. Растворимость SmTe в PbTe при 970 К не превышает 10 % и с увеличением температуры увеличивается приблизительно до 20 %. На кривой зависимости параметра элементарной ячейки от содержания SmTe имеется минимум при 3 % SmTe . Установлен необычный донорный характер поведения Sm в PbTe , характеризующийся наличием максимальной электроактивности в области концентраций до 5 % SmTe .

Исходные образцы отжигали при 770-970 К в течение 500-700 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА и рентгеноспектрального анализа, а также измерением микротвердости [76,77].

Системы PbTe-EuTe (Eu_2Te_3)

Растворимость EuTe в PbTe достигает 25 % [77]. В тонкопленочном состоянии в системе PbTe-EuTe образуется непрерывный ряд твердых растворов [78].

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Eu}_2\text{Te}_3$ эвтектического типа [79]. Эвтектика содержит 9,8 % Eu_2Te_3 и кристаллизуется при 1023 К.

Исходные образцы системы PbTe-EuTe отжигали при 770-870 К в течение 500-700 ч [77], а системы $\text{PbTe-Eu}_2\text{Te}_3$ - при 720-770 К в течение 250-300 ч [79]. Системы исследованы методами ДТА, РФА, МСА и рентгеноспектрального анализа, а также измерением электрофизических свойств [77,79].

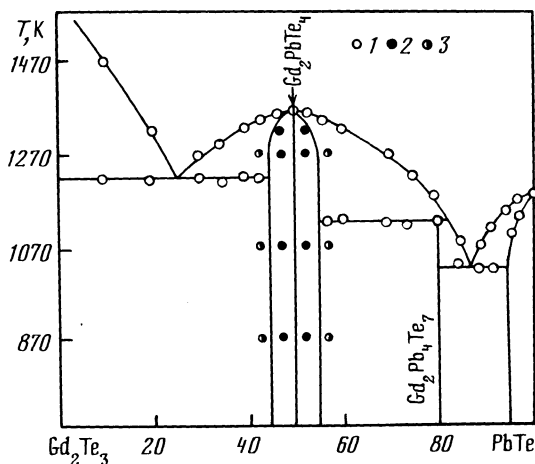
Система $\text{PbTe-Gd}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Gd}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. II.29 [80,81]. В системе образуются два химических соединения [80]: Gd_2PbTe_4 , плавящееся конгруэнтно при 1373 К, имеющее ширину запрещенной зоны 0,46 эВ и характеризующееся узкой областью гомогенности и $\text{Gd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$, плавящееся инконгруэнтно при 1123 К и имеющее ширину запрещенной зоны 0,58 эВ. Оба соединения устойчивы при длительном хранении на сухом воздухе, гидролизуются в воде и во влажном воздухе, реагируют с разбавленными и концентрированными HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и щелочами, устойчивы по отношению к органическим растворителям. Эвтектики кристаллизуются при 1223 и 1023 К. Растворимость Gd_2Te_3 в PbTe при 1100 К составляет 6 % и уменьшается до 4 % при комнатной температуре [80,81].

Исходные образцы отжигали при 870-920 К в течение 500 ч [80] (при 770 К в течение 600 ч [81]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств [80,81].

Система $\text{PbTe-Tb}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Tb}_2\text{Te}_3$ аналогична представленному на рис. II.29 [82]. В системе образуются два химических соединения: Tb_2PbTe_4 , плавящееся конгруэнтно при 1398 К, имеющее ширину запрещенной



Р и с. II.29. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Gd}_2\text{Te}_3$ [80]

1 - ДТА, 2 - одно и 3 - двухфазные образцы

зоны 0,49 эВ и характеризующееся узкой областью гомогенности и $\text{Tb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$, плавящееся инконгруэнтно при 1146 К и имеющее ширину запрещенной зоны 0,58 эВ. Оба соединения устойчивы при длительном хранении на сухом воздухе, гидролизуются в воде и во влажном воздухе, реагируют с разбавленными и концентрированными HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и щелочами, устойчивы по отношению к органическим растворителям. Эвтектики кристаллизуются при 1223 и 1098 К. Растворимость Tb_2Te_3 в PbTe при 300 К составляет 5 %, а при 1210 К - 10 % [83].

Исходные образцы отжигали при 920-970 К в течение 500 ч [82] (при 820 К в течение 550 ч [83]). Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [82,83].

Система $\text{PbTe}-\text{YbTe}$

Растворимость YbTe в PbTe достигает 33 % [77].

Исходные образцы отжигали при 770-870 К и исследовали методами РФА, МСА и рентгеноспектрального анализа [77].

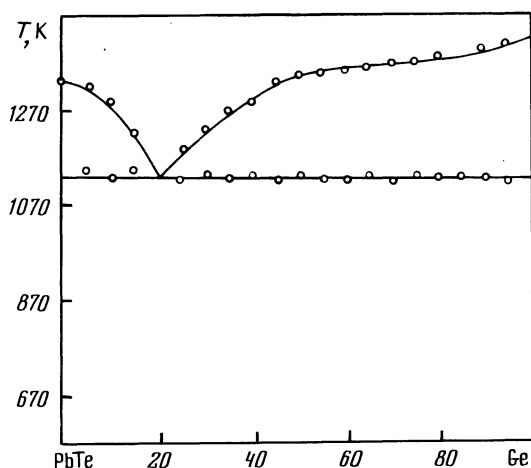
Система $\text{PbTe}-\text{UTe}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{UTe}$ эвтектического типа [84]. Эвтектика кристаллизуется при 1173 К. Растворимость UTe в PbTe незначительно изменяется с температурой и при 770 и 1070 К составляет соответственно 5,2 и 5,8 %. В области твердых растворов параметр элементарной ячейки в зависимости от состава не изменяется.

Исходные образцы отжигали при 1070, 920 и 770 К в течение соответственно 3, 7 и 96 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [84].

Система $\text{PbTe}-\text{Ge}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Ge}$ (рис. II.30) эвтектического типа [85]. Эвтектика содержит 25 % Ge и кристаллизуется при 1138 К. Раст-



Р и с. II.30. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Ge}$ [85]

воримость Ge в PbTe при комнатной температуре составляет 0,1 %, а при эвтектической - 0,22 %, а растворимость PbTe в Ge при этих же температурах - 0,45 и 0,74 %.

Исходные образцы отжигали при 1120 К в течение 300 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости [85].

Система PbTe-GeSe₂

Диаграмма состояния системы PbTe-GeSe₂ (рис. II.31) эвтектического типа [86]. Эвтектика содержит 58 % GeSe₂ и кристаллизуется при 703 К. Растворимость GeSe₂ в PbTe при 300 К составляет 2 %, а при 700 К - 6 %, а область твердых растворов на основе GeSe₂ при 300 К не превышает 1 %.

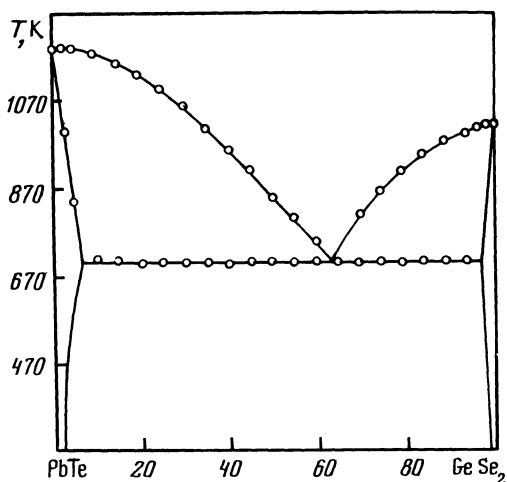
Исходные образцы отжигали при 650 К в течение 400 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерениями микротвердости и электрофизических свойств [86].

Система PbTe-PbTeO₃

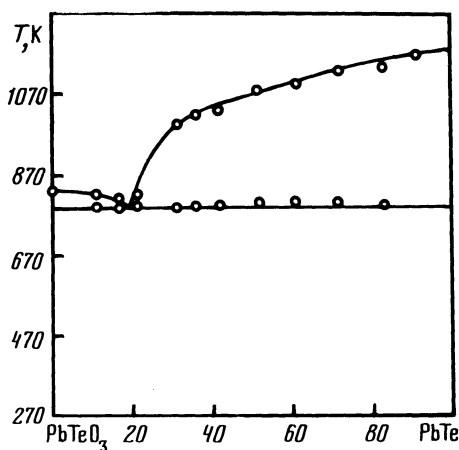
Диаграмма состояния системы PbTe-PbTeO₃ (рис. II.32) эвтектического типа [87]. Эвтектика содержит 17 % PbTe и кристаллизуется при 793 К. Система исследована методами ДТА и РФА [87].

Система PbTe-PbCl₂

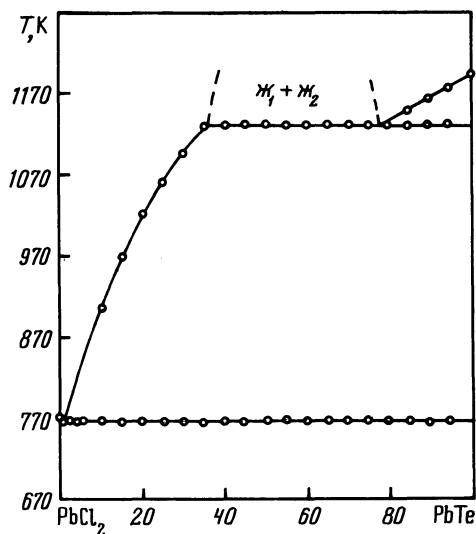
Диаграмма состояния системы PbTe-PbCl₂ (рис. II.33) эвтектического типа [88,89]. Эвтектика вырождена со стороны PbCl₂ и кристаллизуется при 769 К. В интервале 36-78 % PbTe в системе наблюдается расслаивание при монотектической температуре 1133 К. При 870 К в расплаве PbCl₂ растворяется 3,1 % PbTe [3].



Р и с. II.31. Диаграмма состояния системы PbTe-GeSe₂ [86]



Р и с. II.32. Диаграмма состояния системы PbTe-PbTeO₃ [87]



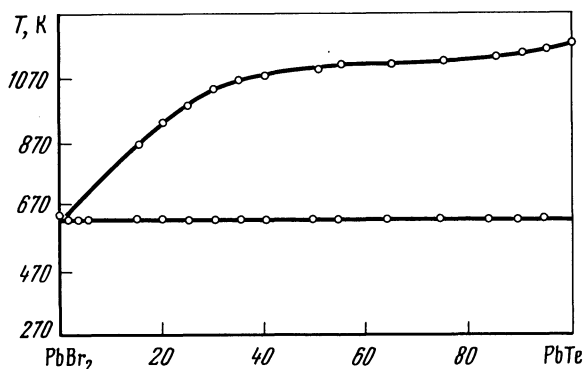
Р и с. II.33. Диаграмма состояния системы PbTe-PbCl_2 [89].

Исходные образцы отжигали при 770, 870 и 1020 К в течение соответственно 600, 500 и 350 ч [89]. Растворимость PbTe в расплаве PbCl_2 определяли методом изотермического насыщения с последующим анализом солевой фазы [3]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [89].

Система PbTe-PbBr_2

Диаграмма состояния системы PbTe-PbBr_2 (рис. II.34) эвтектического типа [88,90]. Эвтектика вырождена со стороны PbBr_2 и кристаллизуется при 641 К.

Исходные образцы отжигали при 610 К в течение 1000 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [90].



Р и с. II.34. Диаграмма состояния системы PbTe-PbBr_2 [90].

Система PbTe-PbJ_2

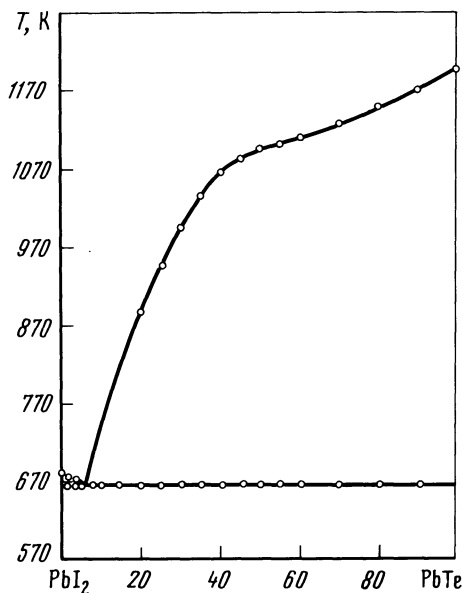
Диаграмма состояния системы PbTe-PbJ_2 (рис. II.35) эвтектического типа [88,91,92]. Эвтектика содержит 6 % PbTe и кристаллизуется при 671 К [92] (эвтектика вырождена [91]). На кривых охлаждения образцов в области первичной кристаллизации PbTe кроме эффектов, соответствующих ликвидусу, наблюдали два экзотермических эффекта при 675 и 670 К, обусловленных **неравновесностью** кристаллизации. Растворимость PbJ_2 в PbTe при эвтектической температуре достигает 0,3 % [92,93]. При 870 К в расплаве PbJ_2 растворяется 10,5 % PbTe [3].

Исходные образцы отжигали при 770, 870 и 1020 К в течение соответственно 600, 500 и 350 ч [92] (при 671 К в течение 1100 ч [93]). Растворимость PbTe в расплаве PbJ_2 определяли методом изотермического насыщения с последующим анализом солевой фазы [3]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [92].

Системы PbTe-Ti (Zr)

Системы PbTe-Ti(Zr) являются неквазибинарными сечениями тройных систем Pb-Ti(Zr)-Te [6]. При взаимодействии PbTe и Ti в системе обнаружены PbTi и TiTe , а в случае взаимодействия PbTe и Zr фазовый состав образовавшихся продуктов не установлен.

Исходные образцы, содержащие 33,3 % Ti(Zr) отжигали при 1370 К в течение 14 ч (21 ч) и исследовали методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости [6].



Р и с. II.35. Диаграмма состояния системы PbTe-PbI_2 [92]

Система PbTe-P

В тройной системе Pb-P-Te образуется соединение $Pb_2P_2Te_6$, плавящееся при 679 К и имеющее плотность 6,73 г/см³ [94]. Указанное соединение синтезировали из элементарных компонентов.

Система PbTe-As₂Te₃

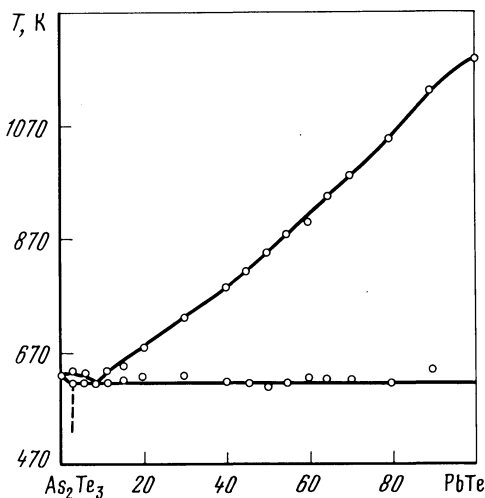
Диаграмма состояния системы PbTe-As₂Te₃ (рис. II.36) эвтектического типа [95,96]. Эвтектика содержит 10 % (5,3 мас.% [96]) PbTe и кристаллизуется при 623 К [95] (632 К [96]). Растворимость PbTe в As₂Te₃ при 560 К не превышает 2 % [95] (2-3 мас.% при эвтектической температуре [96]), а растворимость As₂Te₃ в PbTe достигает 0,5 % [95] (8 мас.% при эвтектической температуре [96]).

Исходные образцы отжигали при 560 К в течение 500 ч [95]. Система исследована методами ДТА, РФА, а также с помощью рентгеновского микроанализа [95,96].

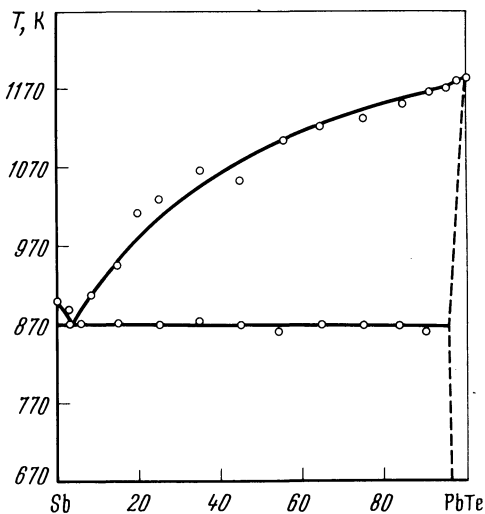
Система PbTe-Sb

Диаграмма состояния системы PbTe-Sb (рис. II.37) эвтектического типа [97,98]. Эвтектика содержит 94,5 % Sb [98] (85,9 мас.% Sb [97]) и кристаллизуется при 878 К [98] (874 К [97], 516-523 К [99]). Растворимость Sb в PbTe при 820 К составляет 1,5 % [98] (менее 0,1 мас.% при 860 К [97]), а растворимость PbTe в Sb при 720 К не превышает 0,5 % [98] (менее 0,5 мас.% при 860 К [97]).

Растворимость Sb в PbTe, насыщенном Pb и Te, достигает максимального значения ($2 \cdot 10^{19}$ см⁻³) в области 920 К [99], причем растворимость



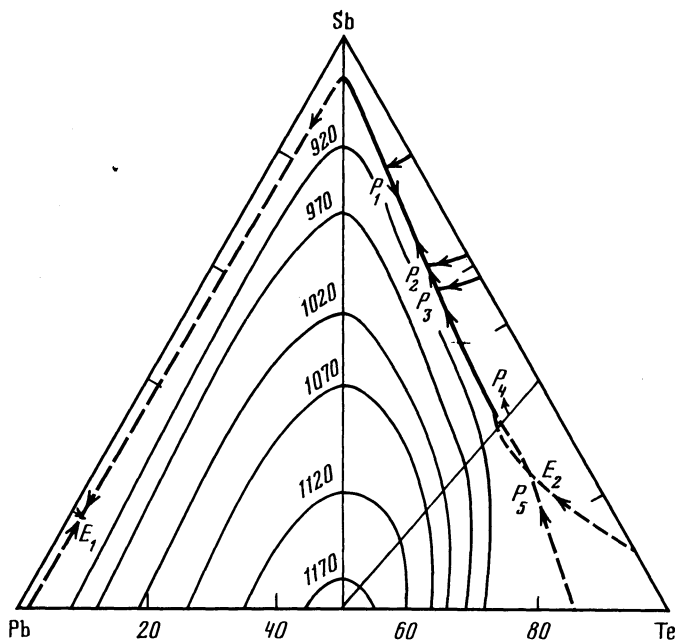
Р и с. II.36. Диаграмма состояния системы PbTe-As₂Te₃ [95]



Р и с. II.37. Диаграмма состояния системы PbTe-Sb [98]

Sb при насыщении Te значительно возрастает, что свидетельствует о том, что концентрация растворимой Sb непосредственно связана с электронно-дырочным равновесием, существующим в полупроводнике.

Большую часть поверхности ликвидуса тройной системы Pb-Sb-Te (рис. II.38) занимает поле первичной кристаллизации $PbTe$ [98, 100]. Область первичной кристаллизации $Pb_2Sb_6Te_{11}$ незначительна.



Р и с. II.38. Поверхность ликвидуса тройной системы Pb-Sb-Te [98]

Область твердых растворов на основе $PbTe$ в тройной системе Pb-Sb-Te вытянута в направлении разреза $PbTe-Sb_2Te_3$ (рис. II.39) [101].

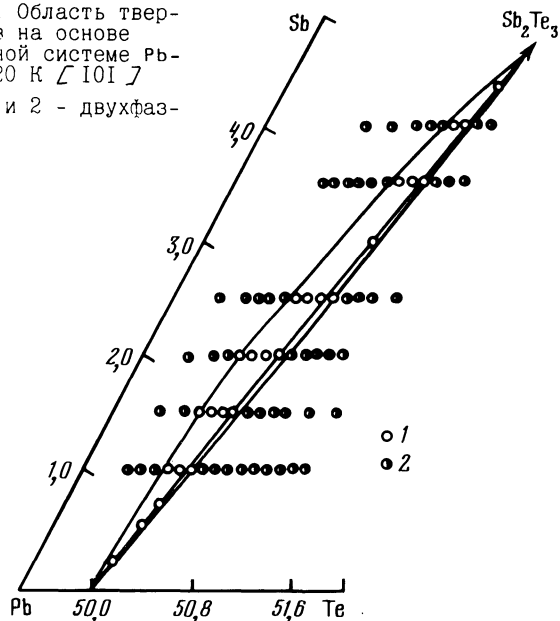
Исходные образцы отжигали при 720 К в течение месяца, а затем при 820 К в течение двух месяцев [98] (при 860 К [97]; при 820 К в течение 350 ч [101]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [97, 98, 101].

Система $PbTe-SbTe$

Система $PbTe-SbTe$ является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Sb-Te в связи с инконгруэнтным характером плавления $SbTe$ [98]. Разрез пересекает поля первичной кристаллизации твердых растворов на основе $PbTe$ и Sb_2Te_3 . В средней части разреза кристаллизуется бинарная эвтектика, а при 843 К протекает перитектическая невариантная реакция. Область твердых растворов на основе $PbTe$ не превышает 2%, а на основе $SbTe$ - 20 %.

Р и с. II.39. Область твердых растворов на основе PbTe в тройной системе Pb-Sb-Te при 820 К [101]

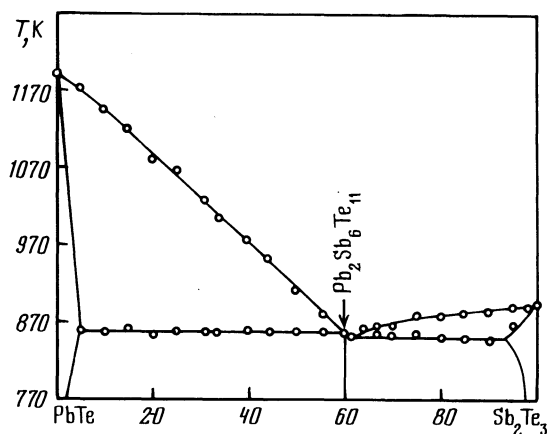
I - одно- и 2 - двухфазные образцы



Исходные образцы отжигали сначала при 720 К в течение месяца, а затем сплавы, обогащенные SbTe отжигали при 770 К в течение 1,5 месяцев, а обогащенные PbTe , - при 850 К в течение двух месяцев. Система исследована методами ДТА и МСА [98].

Система $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. II.40 [102]. В системе образуется соединение $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$, плавящееся инкон-



Р и с. II.40. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ [102]

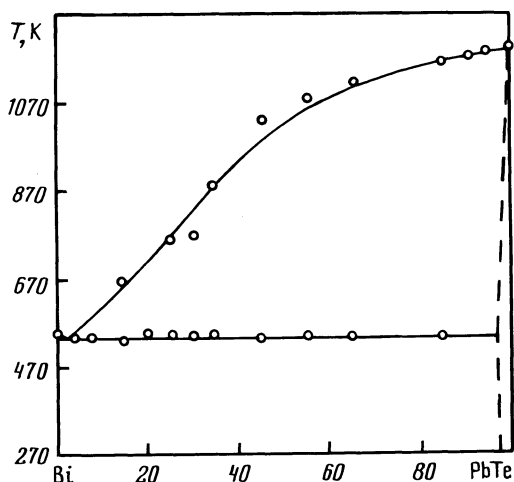
груэнтно при 860 К [I02] (согласно [I03, I04] соединения в системе не существует). Эвтектика содержит 39 % РЬте и кристаллизуется при 855 К [I02] (40 % РЬте и 863 К [I03]; 861 К [I04]). Растворимость Sb_2Te_3 в РЬте при 820 К достигает 3 % (4,5 % [I01]), а РЬте в Sb_2Te_3 - находится в интервале 2-5 % и при эвтектической температуре составляет 7 % [I02].

Исходные образцы отжигали в атмосфере аргона под давлением $2,9 \cdot 10^4$ Па при 820 К в течение 600 ч [I02] (при 820 К в течение 350 ч [I01]).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [I02-I04].

Система РЬте-Bi

Диаграмма состояния системы РЬте-Bi (рис. II.41) эвтектического типа [I05-I07]. Эвтектика содержит менее 1 % РЬте и кристаллизуется при 539-540 К. Растворимость Bi в РЬте достигает 1 %, а со стороны Bi твердых растворов не обнаружено [I08].



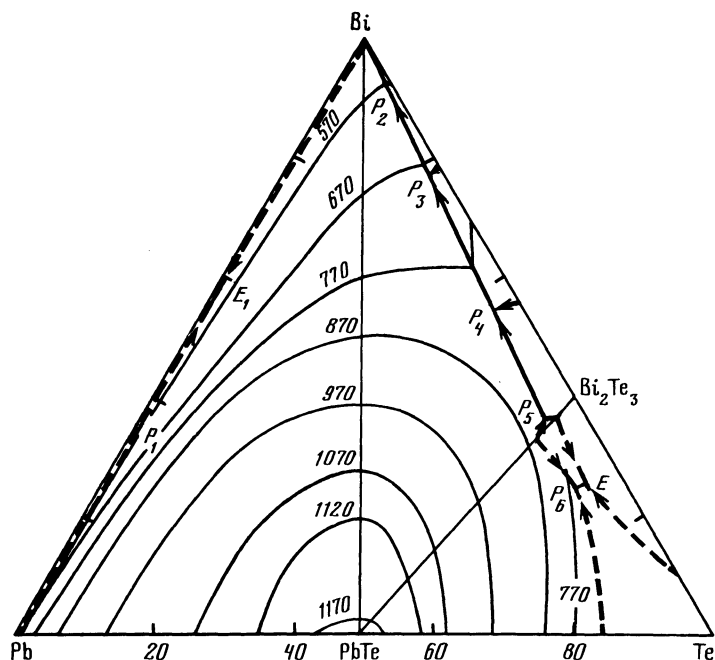
Р и с. II.41. Диаграмма состояния системы РЬте-Bi [I05, I06]

На поверхности ликвидуса тройной системы РЬ-Bi-Te (рис. II.42) большую часть занимает поле первичной кристаллизации РЬте [I05, I06, I09]. Область твердых растворов на основе РЬте в тройной системе РЬ-Bi-Te вытянута в направлении разреза РЬте-Bi₂Te₃ (рис. II.43) [I10].

Исходные образцы отжигали при 820 К в течение 350 ч [I10]. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [I05-I07, I09, I10].

Система РЬте-BiSe

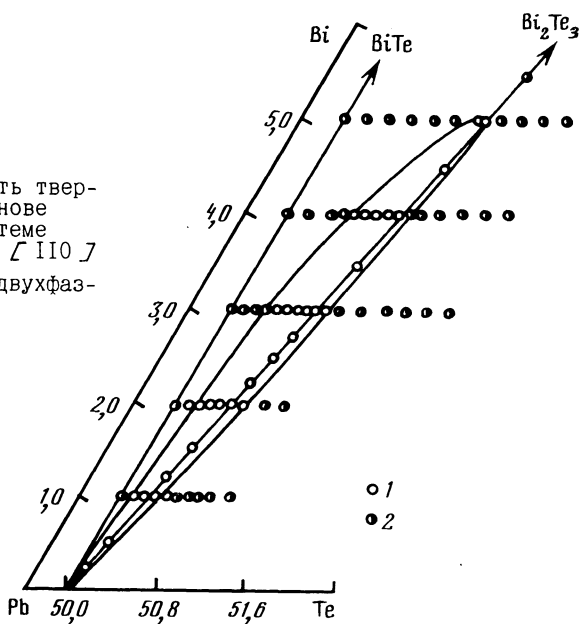
При 720 и 770 К в BiSe растворяется соответственно 25 и 27 % РЬте [I11]. Исходные образцы отжигали при 520 и 720 К в течение соответствен-



Р и с. II.42. Поверхность ликвидуса
тройной системы Pb-Bi-Te [105]

Р и с. II.43. Область твер-
дых растворов на основе
PbTe в тройной системе
Pb-Bi-Te при 820 К [110]

I - одно- и 2 - двухфаз-
ные образцы



но 10 и 30 дней и исследовали методами РФА и МСА и измерением микротвердости [II].

Система PbTe-BiTe

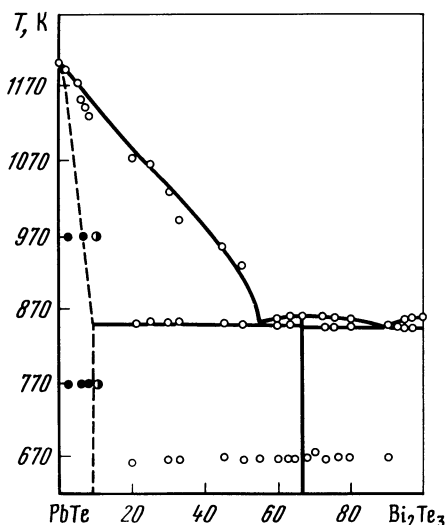
Система PbTe-BiTe является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Bi-Te в связи с инконгруэнтным характером плавления BiTe [I05, I06, II2]. Разрез пересекает поля первичной кристаллизации твердых растворов на основе PbTe (α -фаза) и Bi_2Te_3 (δ -фаза). γ -Твердый раствор на основе BiTe кристаллизуется по перитектической реакции $\text{ж} + \delta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$. Область твердых растворов на основе PbTe не превышает 1,5 %, а на основе BiTe - 30% [I05, I06].

Исходные образцы отжигали при 870-1070 К в течение 200 ч [II2]. Система исследована методами ДТА и МСА [I05, I06, II2].

Система PbTe-Bi₂Te₃

Диаграмма состояния системы PbTe-Bi₂Te₃ (рис. II.44) эвтектического типа [II3]. Эвтектики содержат 55 и 91 % Bi₂Te₃ и кристаллизуются соответственно при 850 и 848 К. В системе образуется соединение PbBi_4Te_7 , плавящееся конгруэнтно при 858 К. Термические эффекты при 668 К, по-видимому, обусловлены несовпадением максимальной температуры плавления со стехиометрическим составом Bi₂Te₃ и смещением состава исследуемых образцов с разреза PbTe-Bi₂Te₃ тройной системы Pb-Bi-Te в сторону Te. В области 1063-1068 К на термограммах нагревания образцов состава 6-7 % Bi₂Te₃ появляются эндотермические эффекты, обусловленные распадом твердого раствора.

Согласно [I03, II3-II7] в системе образуется соединение PbBi_4Te_7 , плавящееся инконгруэнтно при 850 К [II4, II5] (883 К [II8]; 856 К [II6, II7]). По данным [I03] в системе образуется соединение $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Te}_9$,



Р и с. II.44. Диаграмма состояния системы PbTe-Bi₂Te₃ [II3]

I - ДТА, 2 - одно- и 3 - двух- фазные образцы

плавящееся инконгруэнтно при 851 К и разлагающееся при 668 К. Эвтектика содержит 19 % (9 мас.%) PbTe и кристаллизуется при 839 К [114,115] (10 % PbTe и 837 К [103]; 18 % PbTe и 845 К [116,117]; 848 К [117]).

Соединение PbBi_4Te_7 кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,451 \text{ \AA}$, $c = 41,532 \text{ \AA}$ [119-122] ($a = 4,42 \text{ \AA}$, $c = 23,60 \text{ \AA}$ [123]; $a = 4,285 \text{ \AA}$, $c = 77,086 \text{ \AA}$ [113]; $a = 4,50 \text{ \AA}$, $c = 17,60 \text{ \AA}$ [124]) (в ромбоэдрической структуре с параметрами $a = 8,425 \text{ \AA}$, $\alpha = 30,39^\circ$ или в гексагональной установке $a = 4,417 \text{ \AA}$, $c = 24,09 \text{ \AA}$ [116,117]), энтальпиями образования и плавления соответственно -223 и 292 кДж/моль [125,126], пикнометрической и рентгенографической плотностью соответственно 7,73 [120,121] и 7,91 г/см³ [116,117].

В системе обнаружены еще два соединения: $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами $a = 4,46 \text{ \AA}$, $c = 17,5 \text{ \AA}$ [123, 127], энтальпиями образования и плавления соответственно -225 и 185 кДж/моль [125,126] и PbBi_2Te_4 , кристаллизующееся в гексагональной структуре с параметрами $a = 4,452 \text{ \AA}$, $c = 41,531 \text{ \AA}$ [102-122] (в ромбоэдрической структуре с параметрами $a = 14,16 \text{ \AA}$, $\alpha = 18,04^\circ$ или в гексагональной установке $a = 4,441 \text{ \AA}$, $c = 41,80 \text{ \AA}$ [116,117]), энтальпиями образования и плавления соответственно -150 и 154 кДж/моль [125,126], рентгенографической и пикнометрической плотностью соответственно 7,93 [116,117] и 7,92 г/см³ [120,121].

Растворимость PbTe в Bi_2Te_3 достигает 5 % при 837 К и находится в интервале 10-15 % при 668 К [103] (со стороны Bi_2Te_3 твердые растворы не образуются [116,117]), а растворимость Bi_2Te_3 в PbTe составляет 5 % при 820 К [110] и 12 % при 856 К [116,117] (не превышает 5 % [112]).

Исходные образцы отжигали при 770 К в течение 30-60 дней, а в области составов 0,5-33 % Bi_2Te_3 дополнительно при 970 К в течение 14 дней [113] (при 770 К в течение месяца [116,117]; при 820 К в течение 350 ч [110]; при 720-770 К в течение 30-50 ч [121]; при 670 К в течение 360 ч [114,115]; при 870-1070 К в течение 200 ч [112]).

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и электрофизических свойств [103,110,112-116,118].

Системы PbTe-V(Nb)

Системы PbTe-V(Nb) являются неквазибинарными сечениями тройных систем Pb-V(Nb)-Te [6]. В образцах, содержащих 20 % V(Nb) , после отжига при 1370 К в течение 15 ч методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости обнаружены продукты взаимодействия, фазовый состав которых не установлен.

Система PbTe-Ta

Система PbTe-Ta является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Ta-Te [6]. При взаимодействии PbTe и Ta обнаружены Pb и теллуриды тантала, состав которых не отвечает составам TaTe_3 , TaTe_2 и TaTe .

Исходные образцы отжигали при 1238 К в течение 20 ч и исследовали методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости [6].

Система PbTe-O_2

Система PbTe-O_2 является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-O-Te [128]. Окисление PbTe является сложным процессом, протекающим в зависимости от температуры различными путями. В интервале 670-870 К продуктами окисления являются α - и β - PbTeO_3 , при 870-920 К образуется также β - PbTeO_4 , а выше 1070 К - оксидная фаза переменного состава, содержащая Te^{4+} и Te^{6+} .

Кинетику взаимодействия PbTe с кислородом в области 420-1070 К изучали тензиметрическим методом в сочетании с РФА [128].

Система PbTe-TeJ_4

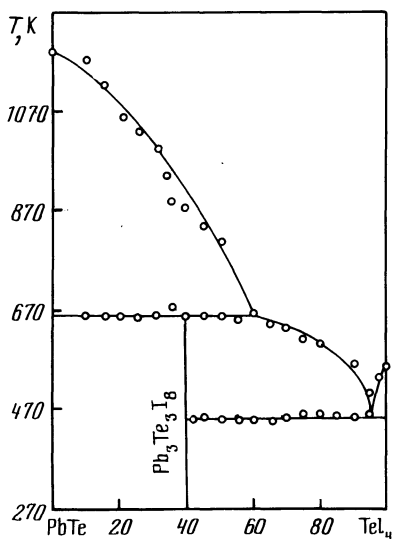
Диаграмма состояния системы представлена на рис. 11.45 [129]. В системе образуется соединение $\text{Pb}_3\text{Te}_5\text{J}_8$, плавящееся инконгруэнтно при 658 К. Перитектической точке отвечает состав 40 % PbTe . Эвтектика содержит 3 % PbTe и кристаллизуется при 448 К.

Исходные образцы отжигали при 438 К в течение 1400 ч. Система исследована методами ДТА и РФА [129].

Система PbTe-Cr

Система PbTe-Cr является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Cr-Te [6]. При взаимодействии PbTe и Cr образуются CrTe и Pb .

Исходные образцы отжигали при 1270 К в течение 15 ч, затем при 870 К в течение 48 ч, при 1370 К в течение 15 и 72 ч и при 1270 К в течение



Р и с. 11.45. Диаграмма состояния системы PbTe-TeJ_4 [129]

88 ч и исследовали методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости [6].

Система PbTe-CrTe

Растворимость CrTe в PbTe при 500 К составляет 1 %, при 770 К - 1,3 % и при 1100 К - 2 % [130,131] (при 1070 К - 0,7 % [132]).

Исходные образцы отжигали при 1100, 825 и 500 К в течение соответственно 200, 250 и 280 ч [131] (при 1070 К в течение 250 ч [132]; при 770 К в течение 5 дней [130]) и исследовали методами РФА, МСА и лазерного спектрального микроанализа, а также измерением электрофизических свойств [130-132].

Система PbTe-Cr₂Te₃

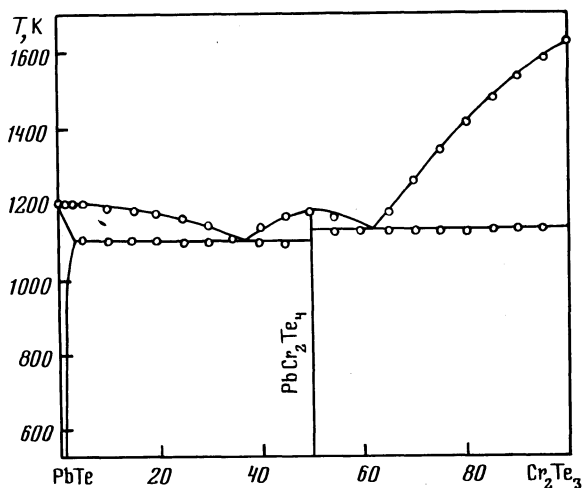
Диаграмма состояния системы PbTe-Cr₂Te₃ представлена на рис. II.46 [133]. В системе образуется соединение PbCr₂Te₄, плавящееся конгруэнтно при 1193 К. Растворимость Cr₂Te₃ в PbTe при 300 К достигает 2 %, а растворимость PbTe в Cr₂Te₃ незначительна.

Исходные образцы отжигали при 1020 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств [133].

Система PbTe-Cr₃Te₄

Растворимость Cr₃Te₄ в PbTe незначительна и при 1100 К составляет 0,5 % [134].

Исходные образцы отжигали при 1100, 825 и 500 К в течение соответственно 200, 250 и 280 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением электрофизических свойств [134].



Р и с. II.46. Диаграмма состояния системы PbTe-Cr₂Te₃ [133]

Система РbTe-Mo

В образцах, содержащих 20 и 33,3 % Mo и отожженных при 1370 К в течение 15 ч, обнаружены только РbTe и Mo [6]. В случае отжига при 1240 К в течение 21 ч в системе обнаружено образование новой фазы, которая исчезает после отжига при 1370 К. Возможно, что новая фаза является перитектическим соединением.

Система исследована методами РФА и МСА [6].

Система РbTe-W

Система РbTe-W является квазибинарным сечением тройной системы Рb-W-Te [6]. При отжиге образцов, содержащих 33,3 % W, при 1220-1470 К в течение 15-100 ч методом РФА образования новых фаз не обнаружено.

Система РbTe-J₂

Система РbTe-J₂ является неквазибинарным сечением тройной системы Рb-J-Te, пересекающим поля первичной кристаллизации РbTe, Te и РbJ₂ [135]. В системе существует обширная область расслаивания. При температурах ниже 683 К начинается совместная кристаллизация РbTe и Te, ниже 678 К - РbTe, РbJ₂ и Te, ниже 438 К в интервале 15-25 % РbTe-РbJ₂, TeJ₄ и TeJ, а в интервале 25-50 % РbTe-Te, TeJ и РbJ₂ и ниже 373 К - РbJ₂, TeJ и J₂.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [135].

Система РbTe-Mn

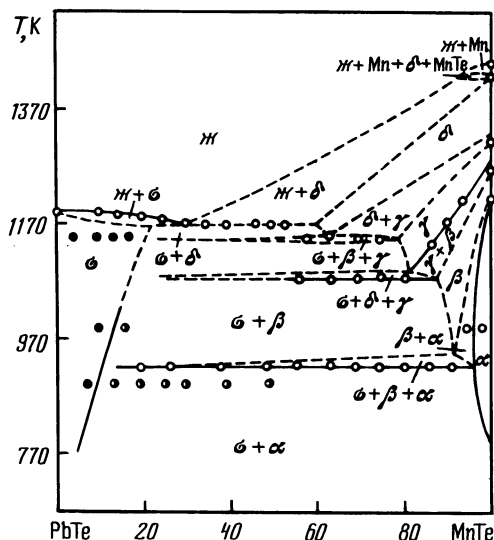
Система РbTe-Mn является неквазибинарным сечением тройной системы Рb-Mn-Te [6]. При взаимодействии РbTe и Mn обнаружены Рb, MnTe и твердые растворы Рb_xMn_{1-x}Te.

Исходные образцы отжигали при 1220 К в течение 20 ч, а затем при 870 К в течение 46 ч и при 1370 К в течение 15 ч и исследовали методами РФА и МСА, а также измерением микротвердости [6].

Система РbTe-MnTe

Система РbTe-MnTe является неквазибинарным сечением тройной системы Рb-Mn-Te (рис. II.47), так как со стороны MnTe в небольшом интервале концентраций первично кристаллизуется Mn [136]. Эвтектика содержит 30 % MnTe и кристаллизуется при 1173 К. Границу между твердыми растворами на основе РbTe и MnTe удалось зафиксировать только для перехода $\alpha \rightarrow \gamma$. Температура эвтектических превращений для δ -, γ - и α -фаз составляют соответственно 1148, 1073 и 923 К. Растворимость РbTe в MnTe при 990 К не превышает 5 %, а растворимость MnTe в РbTe при 770, 890, 990 и 1170 К равна соответственно 3, 10, 12 и 20 % [130, 136].

Исходные образцы отжигали при 890, 990 и 1150 К в течение соответственно 720, 450 и 300 ч [136] (при 770 К в течение 5 дней [130]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [136].



Р и с. II.47. Политермическое сечение PbTe-MnTe [136]

I - ДТА, 2 - одно и 3 - двухфазные образцы

Система PbTe-MnTe_2

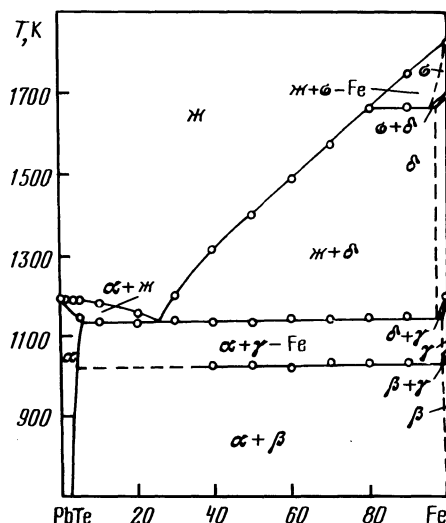
Система PbTe-MnTe_2 является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Mn-Te [137]. В интервале 8-100 % MnTe_2 и 1008-633 К в системе протекает перитектическое превращение, которое при 633 К заканчивается реакцией $\text{ж} + \text{MnTe} \rightleftharpoons \text{MnTe}_2 + \alpha(\text{PbTe})$. Растворимость MnTe_2 в PbTe при 300 К достигает 3 %, а PbTe в MnTe_2 - незначительна.

Исходные образцы отжигали при 570 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением электрофизических свойств [137].

Система PbTe-Fe

Диаграмма состояния системы PbTe-Fe (рис. II.48) эвтектического типа [6, 138, 139]. Эвтектика содержит 27 % Fe и кристаллизуется при 1130 К [138] (14 % Fe и 1148 К [6, 139]). Твердые растворы на основе Fe претерпевают полиморфные превращения при 1020, 1130 и 1640 К. Растворимость Fe в PbTe достигает 3 % при 300 К [138] (0,3 % [139]). Согласно [6, 139] в системе наблюдается монотектическое превращение. В области 5-10 % Fe обнаружены небольшие отклонения от квазибинарного поведения, обусловленные наличием небольших количеств теллурида железа [139].

При наплавлении на заготовку из Fe при 1270 К в атмосфере Ar слоя PbTe на границе раздела наблюдается образование твердого раствора Te в Fe [140]. Проникновение Pb в слой Fe практически отсутствует, а диффузия Fe в слой наплавленного PbTe незначительна.



Р и с. II.48. Диаграмма состояния системы PbTe-Fe [138]

Исходные образцы отжигали при 920 К в течение 400 ч [138] (при 1220-1370 К в течение 15-41 ч [6]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [6, 138, 139].

Система PbTe-FeTe

Система PbTe-FeTe является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Fe-Te [141]. В системе при 878 К протекает четырехфазная перитектическая реакция $ж + Fe_2Te \rightleftharpoons FeTe + \alpha (PbTe)$. При 763 К происходит разложение FeTe и вплоть до комнатной температуры кристаллизуется смесь $Fe_2Te + FeTe_2$. Со стороны FeTe возможно существование ξ и η -фаз ($FeTe_{0,9}$ и $FeTe_{1,2}$). Растворимость FeTe в PbTe при комнатной температуре достигает 4 % [141] (при 770 К не превышает 3 % [130]). Области гомогенности на основе FeTe не обнаружено [141].

Исходные образцы отжигали при 720 К в течение 500 ч [141] (при 770 К в течение 5 дней [130]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, электропроводности и термоЭДС [130, 141].

Система PbTe-FeTe₂

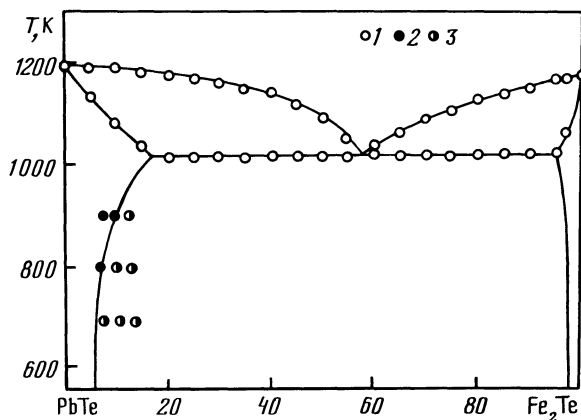
Система PbTe-FeTe₂ является неквазибинарным сечением тройной системы Pb-Fe-Te [142]. В системе первично кристаллизуется σ -фаза системы Fe-Te, содержащая 59,2-65,1 % Te. При температурах ниже 922 К в системе протекает перитектическое превращение, которое заканчивается четырехфазной реакцией: $ж + \sigma \rightleftharpoons (PbTe) + FeTe_2$.

Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерениями микротвердости, термоЭДС, электро- и теплопроводности [I42].

Система $\text{PbTe}-\text{Fe}_2\text{Te}$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Fe}_2\text{Te}$ (рис. II.49) эвтектического типа [I43]. Эвтектика содержит 57 % Fe_2Te и кристаллизуется при 1020 К. Растворимость Fe_2Te в PbTe при 300 К достигает 5 %, в PbTe в Fe_2Te - 2%.

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 400 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств [I43].



Р и с. II.49. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Fe}_2\text{Te}$ [I43]

1 - ДТА, 2 - одно- и 3 - двухфазные образцы

Система $\text{PbTe}-\text{Fe}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Fe}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. II.50 [I44]. В системе образуется соединение PbFe_2Te_4 , плавящееся конгруэнтно при 1145 К и имеющее ширину запрещенной зоны 0,55 эВ. При 300 К растворимость Fe_2Te_3 в PbTe достигает 3 %, в PbTe в Fe_2Te_3 - 0,5 %.

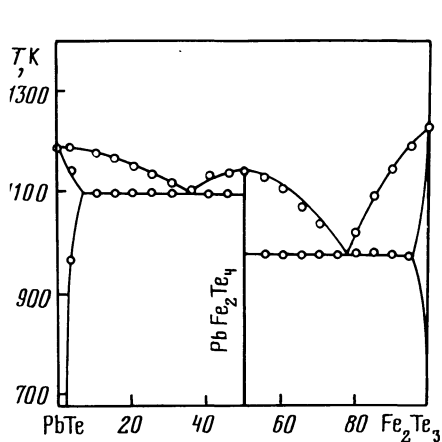
Исходные образцы отжигали при 900 К в течение 400 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности [I44].

Система $\text{PbTe}-\text{Co}$

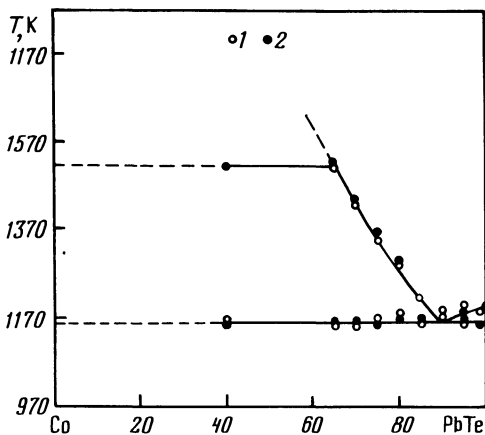
Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Co}$ (рис. II.51) эвтектического типа с **монотектическим** превращением [I45]. Растворимость Co в PbTe не превышает 1 %. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА [I45].

Система $\text{PbTe}-\text{CoTe}_2$

Система $\text{PbTe}-\text{CoTe}_2$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Co}-\text{Te}$ в связи с инконгруэнтным характером плавления CoTe_2 [I46].



Р и с. II.50. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Fe}_2\text{Te}_3$ [I44]



Р и с. II.51. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{Co}$ [I45]

I - нагревание, 2 - охлаждение

В системе первично кристаллизуется Co_3Te_4 (γ -фаза). При температурах ниже 1037 К протекает реакция $\text{ж} + \gamma \rightleftharpoons \text{CoTe}_2 + \text{ж}_1$. Растворимость CoTe_2 в PbTe достигает 8 %, а твердых растворов на основе CoTe_2 не обнаружено.

Исходные образцы отжигали при 900 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости [I46].

Система $\text{PbTe}-\text{Ni}$

Система $\text{PbTe}-\text{Ni}$ является неквазибинарным сечением тройной системы $\text{Pb}-\text{Ni}-\text{Te}$ [6, I40, I47]. В подсистеме $\text{PbTe}-\text{Pb}-\text{Ni}_3\text{Te}_2$ (0-52 % Ni) при 18 % Ni и 580 К находится тройная эвтектическая точка. Сплавы другой подсистемы (52-100 % Ni) заканчивают кристаллизацию в тройной эвтектике при 63 % Ni и 900 К. При 300 К растворимость Ni в PbTe достигает 2 %, а твердых растворов на основе Ni не обнаружено [I47].

На проекции поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Pb}-\text{Ni}-\text{Te}$ имеются 8 полей первичной кристаллизации фаз и область расслаивания [I47]. В системе имеются 4 тройных эвтектики и три тройных перитектики: E_1 - 675 К, E_2 - 900 К, E_3 - 580 К, E_4 - 575 К, P_1 - 950 К, P_2 - 915 К, P_3 - 850 К.

Исходные образцы отжигали в течение 400 ч [I47] (при 1220 и 870 К в течение соответственно 15 и 45 ч [6]). Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и плотности [6, I47].

Система $\text{PbTe}-\text{NiSb}$

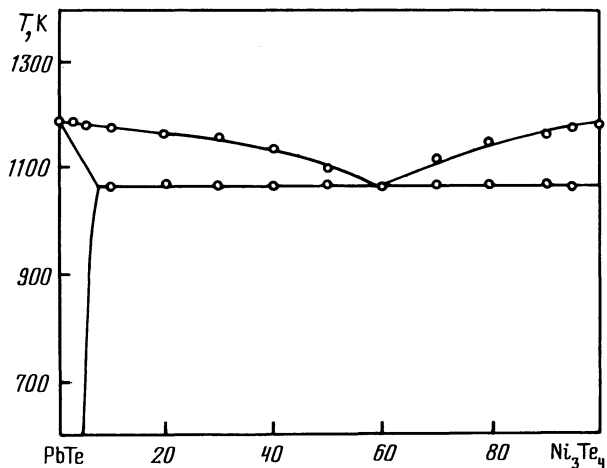
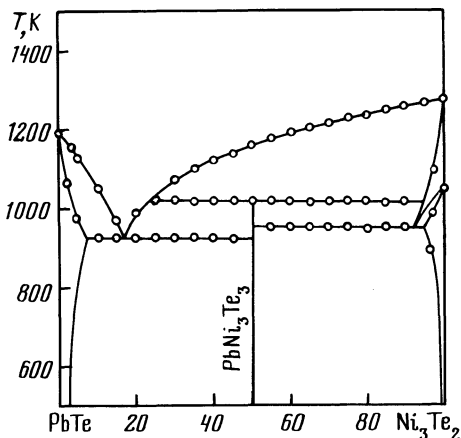
Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{NiSb}$ эвтектического типа [I48]. Эвтектика содержит 8 % NiSb и кристаллизуется при 1143 К. Растворимость NiSb в PbTe не превышает 0,5 %, а PbTe в NiSb - 1 %.

Исходные образцы отжигали при 970 К в течение 100 ч. Система исследована методами ДТА и МСА, а также измерением микротвердости и термоЭДС [148].

Система $\text{PbTe-Ni}_3\text{Te}_2$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ni}_3\text{Te}_2$ представлена на рис. II.52 [149]. В системе образуется соединение Ni_3PbTe_3 , плавящееся инконгруэнтно при 1020 К. Эвтектика содержит 17 % Ni_3Te_2 и кристаллизуется при 925 К. При 300 К растворимость Ni_3Te_2 в PbTe составляет 3 %, а PbTe в Ni_3Te_2 - 1 %.

Р и с. II.52. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ni}_3\text{Te}_2$ [149]



Р и с. II.53. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ni}_3\text{Te}_4$ [150]

Исходные образцы отжигали при 900 К в течение 350 ч. Система исследована методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости и термоЭДС \angle I49 \angle .

Система $\text{PbTe-Ni}_3\text{Te}_4$

Диаграмма состояния системы $\text{PbTe-Ni}_3\text{Te}_4$ (рис. II.53) эвтектического типа \angle I50 \angle . эвтектика содержит 42 % Ni_3Te_4 и кристаллизуется при 1055 К. Растворимость Ni_3Te_4 в PbTe при 300 К составляет 5 %.

Исходные образцы отжигали при 900 К в течение 500 ч. Система исследована методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности \angle I50 \angle .

Литература

1. Финогенова В.К., Климаков А.М., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7, № 10. С. 1862-1863.
2. Ненсберг Е.Д., Агабаев Ч., Гольцман Б.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 2. С. 374-375.
3. Родионов Ю.И., Клокман В.Р., Мякишев К.Г. // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 17, № 3. С. 846-851.
4. Бурмистрова Н.П., Фицева Р.Г., Гольмгрейн Л.А., Давлетшин Р.Ю. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 10. С. 1768-1770.
5. Gravermann H., Wallbaum H.I. // Z. Metallk. 1956. Bd. 47, N 6. S. 433-441.
6. Bates H.E., Wald F., Weinstein M. // Adv. Energy Convers. 1968. Vol. 7, N 4. P. 275-287.
7. Грыцив В.И., Венгель П.Ф. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20, № 12. С. 1972-1975.
8. Blachnik R., Bolte G. // Z. Metallk. 1978. Bd. 69, N 10. S. 667-672.
9. Maier R.G. // Z. Metallk. 1963. Bd. 54, N 5. S. 311-312.
10. Fleischmann H., Luy H., Rupprecht J. // Z. Naturforsch. 1963. Bd. A18, N 5. S. 646-649.
11. Fleischmann H., Folberth O.G., Pfister H. // Z. Naturforsch. 1959. Bd. A15, N 11. S. 999-1000.
12. Rodot H. // C.r. Acad. sci. 1959. Vol. 249, N 19. P. 1872-1874.
13. Kuchar F., Heinrich H. // Z. Naturforsch. 1967. Bd. 22, N 9. S. 982-983.
14. Stegherr A., Eckerlin P., Wald F. // Z. Metallk. 1963. Bd. 54, N 10. S. 598-600.
15. Гусейнов Г.Д., Годжаев Э.М., Халилов Х.Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8, № 9. С. 1569-1572.
16. Wald F. // J. Less-Common Metals. 1967. Vol. 13, N 6. P. 579-590.
17. Blachnik R., Gather B. // J. Less-Common Metals. 1978. Vol. 60, N 1. P. 25-32.
18. Legendre B., Souleau C. // Bull. Soc. chim. France. 1972. N 2. P. 473-479.
19. Mottern D.J., Wald F. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. Vol. 242, N 1. P. 150-151.
20. Crocker A.J., Sealy B.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. Vol. 33, N 12. P. 2183-2190.
21. Sealy B.J., Crocker A.J. // J. Mater. Sci. 1973. Vol. 8, N 9. P. 1247-1252.
22. Мовсум-заде А.А., Аллазов М.Р., Сулейманова А.У., Сеидова Н.А. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 1. С. 198-201.

23. Грыцив В.И., Томашик В.Н., Олейник Г.С., Томашик З.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т.16, № 3. С. 543-544.
24. Sealy B.J., Crocker A.J. // J. Mater. Sci. 1973. Vol.8, N 12. P. 1731-1736.
25. Грыцив В.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 3. С. 545-546.
26. Morgant G., Legendre B., Souleau C. // Bull. Soc. chem. France. 1980. Pt. 1, N 3/4. P. 133-136.
27. Silberg E., Zemel A. // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 31, N 12. P. 807-809.
28. Томашик З.Ф., Томашик В.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 12. С. 1981-1984.
29. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 6. С. 889-892.
30. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. 1983. № 2. С. 42-44.
31. Томашик З.Ф., Томашик В.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 12. С. 1994-1996.
32. Hirai T., Kurata K. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1968. Vol. 9, N 4. P. 301-303.
33. Rosenberg A.J., Grierson R., Wooley J.C., Nikolič P. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1964. Vol. 230, N 2. P. 342-350.
34. Crocker A.J. // J. Mater. Sci. 1968. Vol. 3. N 5. P. 534-539.
35. Nikolič P.M. // Brit. Appl. Phys. 1966. Vol. 17, N 3. P. 341-344.
36. Рогачева Е.И., Жигарева Н.К., Иванова А.Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 10. С. 1629-1633.
37. Ванярхо В.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 1. С. 133-134.
38. Ванярхо В.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1968, № 6. С. 108-109.
39. Leute V., Köller H.-J. // Ztschr. phys. Chem. (BRD). 1986. Bd. 149, N 2. S. 213-227.
40. Рогачева Е.И., Ефимова Б.А., Лаптев С.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 2. С. 204-206.
41. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дабкин И.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 2. С. 222-227.
42. Раевский С.Д. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 8. С. 1385-1387.
43. Mayet F., Roubin M. // C.r. Acad. sci. 1979. Vol. C288, N 17, P. 433-436.
44. Абилов Ч.И., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 1. С. 142-143.
45. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Абилов Ч.И. // Халькогениды. Киев: Наук.думка. 1974. Вып. 3. С. 98-105.
46. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дедегкаев Т.Т. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 12. С. 2136-2140.
47. Баранец С.М., Дедегкаев Т.Т., Дугужев Ш.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 7. С. 1221-1224.
48. Guittard M., Alapini F., Jaulmes S. et. al. // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13, N 11. P. 1157-1161.
49. Дедегкаев Т.Т., Дугужев Ш.М., Жукова Т.Б. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 10. С. 1741-1743.
50. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Абилов Ч.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 7. С. 1294-1295.
51. Давлетшин Р.Ю., Файзуллина Н.Р., Савельев В.П. // Исследован. в обл. химии простых и комплексных соединений некоторых металлов. Казань, 1979. С. 221-223.

52. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Давлетшин Р.Ю., Савельев В.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 12. С. 2073-2075.
53. Гуршумов А.П., Мургузов М.И., Асадов Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 9. С. 2433-2435.
54. Рогачева Е.И., Горне Г.В., Панасенко Н.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 8. С. 1366-1369.
55. Niehuus E., Nieke H. // Ann. Phys. (BRD). 1966. Bd. 17, N 1/2. S. 77-88.
56. Алиджанов М.А., Абилов Ч.И., Рустамов П.Г. // Полуметаллы и полупроводники с узкими запрещенными зонами. Львов, 1973. С. 133-136.
57. Rustamov P.G., Alijanov M.A., Abilov Kh.I., Kuliev B.B. // Phys. status solidi. 1973. Vol. A20, N 1. P. K17-K20.
58. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Насиров Я.Н. и др. // Теплофизические свойства твердых веществ. М.: Наука, 1976. С. 92-97.
59. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Абилов Ч.И. // Всесоюз. конф. по физ.-хим. анализу полупроводн. материалов (Баку, 23-26 окт. 1972 г.). Баку: Элм, 1972. С. 38.
50. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Давлетшин Р.Ю., Музурова Л.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 5. С. 824-826.
51. Ильин Ю.Л., Махин А.В., Мошников В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 6. С. 1043-1045.
52. Рогачева Е.И., Панасенко Н.М., Серегин П.П. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 2. С. 264-267.
53. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 10. С. 1804-1806.
54. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 9. С. 1596-1599.
55. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 9. С. 1479-1484.
56. Гицу Д.В., Попович Н.С., Шура В.К. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 8. С. 1387-1389.
57. Mazelsky R., Lubell M.S. // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66, N 8. P. 1408-1411.
58. Гицу Д.В., Попович Н.С., Шура В.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 12. С. 2130-2132.
59. Гуршумов А.П., Асадов Ю., Мургузов М.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 9. С. 2432-2433.
50. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Абилов Ч.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 7. С. 1230-1233.
51. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 9. С. 1573-1576.
52. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 10. С. 1889-1890.
53. Chami R., Tedenac J.-C., Brun G., Maurin M. // Mater. Res. Bull. 1983. Vol. 18, N 7. P. 803-808.
54. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Чечеткин Р.М. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185, № 2. С. 335-337.
55. Габиб-заде С.А., Меликова З.Д. // Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук. 1978. № 1. С. 14-16.
56. Ерофеев Р.С., Соломатникова О.В. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 3. С. 423-426.
57. Ерофеев Р.С., Соломатникова О.В., Гайдукова В.С., Репенько С.И. // Халькогениды. Киев: Наук. думка, 1974. Вып. 3. С. 187-198.
58. Suryanarayana R., Paparoditis C. // J. Phys. 1968. Vol. 29, Colloque C4. Suppl. N 11-12. P. C4-46-C4-49.

79. Насибов И.О., Султанов Т.И., Валиев В.К., Алиджанова С.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 3. С. 515-517.
80. Валиев В.К., Насибов И.О., Султанов Т.И., Халилов А.Н. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 4. С. 979-983.
81. Насибов И.О., Султанов Т.И., Мургузов М.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 12. С. 2090-2091.
82. Насибов И.О., Валиев В.К., Халилов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 4. С. 1011-1015.
83. Насибов И.О., Султанов Т.И., Мургузов М.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 12. С. 2019-2020.
84. Терехов Г.И., Синякова С.И., Иванов О.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 4. С. 701-703.
85. Бурмистрова Н.П., Фицева Р.Г., Файзуллина Н.Р., Муллина В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 5. С. 876-877.
86. Рустамов П.Г., Абилов Ч.И., Ильясов Т.М. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 1. С. 52-54.
87. Тананаева О.И., Латыпова З.Х., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 2. С. 386-387.
88. Новоселова А.В., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14, № 10. С. 2659-2665.
89. Новоселова А.В., Один И.Н., Валитова Н.Р., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1968. Т. 4, № 5. С. 777.
90. Новоселова А.В., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 2. С. 257-261.
91. Берг Л.Г., Малкова Т.И., Павлова А.К. // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12, № 1. С. 213-215.
92. Новоселова А.В., Один И.Н., Трифонов В.А., Поповкин Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3, № 11. С. 2101-2103.
93. Один И.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 3. С. 482-485.
94. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.П., // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 19-21.
95. Koudelka L., Frumar M. // J. Therm. Anal. 1972. Vol. 4, N 4. P. 471-474.
96. Gümman A. // J. Less-Common Metals. 1974. Vol. 38, N 2. P. 245-247.
97. Henger G.W., Peretti E.A. // J. Chem. Eng. Data. 1965. Vol. 10, N 1. P. 16-18.
98. Абрикосов Н.Х., Скуднова Е.В., Порецкая Л.В., Осипова Т.А. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 4. С. 741-745.
99. Раевский С.Д. // Полуметаллы и узкозонные полупроводники. Кишинев, 1979. С. 153-158.
100. Henger G.W., Peretti E.A. // J. Less-Common Metals. 1965. Vol. 8, N 2. P. 124-135.
101. Рогачева Е.И., Лаптев С.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 8. С. 1347-1349.
102. Абрикосов Н.Х., Елагина Е.И., Попова М.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 12. С. 2151-2153.
103. Hirai T., Takeda Y., Kurata K. // J. Less-Common Metals. 1967. Vol. 13, N 3. P. 352-356.
104. Reynolds R.A. // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, N 5. P. 526-529.
105. Абрикосов Н.Х., Скуднова Е.В., Порецкая Л.В., Осипова Т.А. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 10. С. 1682-1686.
106. Абрикосов Н.Х., Скуднова Е.В., Порецкая Л.В. // Низкотемпературн. термоэлектрич. материалы. Кишинев, 1970. С. 22-26.

- I07. O'Shea R.P., Donovan J.A., Peretti E.A. // Trans. Metallurg. Soc. **AIME**. 1961. Vol. **221**. N 12. P. 1266-1267.
- I08. Krebs H., Grün K., Kallen D., Lippert W. // Z. anorg. und allg. Chem. 1961. Bd. 308, N 1/6. S. 200-211.
- I09. Donovan L.A., O'Shea R.P., Peretti E.A. // Trans. Amer. Soc. Metals. 1963. Vol. 56. P. 153-159.
- I10. Рогачева Е.И., Лаптев С.А., Плоская В.С., Ефимова Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 8. С. 1350-1353.
- I11. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломеец Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 12. С. 2120-2124.
- I12. Ефимова Б.А., Захарюгина Г.Ф., Коломеец Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4, № 1. С. 32-38.
- I13. Голованова Н.С., Зломанов В.П., Тананаева О.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 5. С. 740-743.
- I14. Елагина Е.И., Абрикосов Н.Х. // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4, № 7. С. 1634-1642.
- I15. Елагина Е.И., Абрикосов Н.Х. // Сб. тр. Воронежского отделения Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева. 1959. Вып. 2. С. 43-46.
- I16. Chami Rajae, Brun G., Tedenac J.-C. // Rev. chim. minér. 1983. Vol. 20, N 3. P. 305-315.
- I17. Dumas J.F., Liautard B., Brun G., Tedenac J.-C. // Calorim. Anal. therm. Vol. 16. Journees JCAI. Montpellier, Mai 20-22. 1985. P. 335-341.
- I18. Даценко А.М., Разважной Е.М., Чашин В.А. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та. 1981. № 120. С. 32-34.
- I19. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Журн. структ. химии. 1970. Т. II, № 3. С. 462-468.
- I20. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Кристаллография. 1971. Т. 16, № 5. С. 918-922.
- I21. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Некот. вопросы химии и физики полупроводников сложн. состава. Ужгород : Ужгород. гос. ун-т, 1970. С. 158-163.
- I22. Жукова Т.Б., Заславский А.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 3. С. 539-541.
- I23. Петров И.И., Иманов Р.М. // Кристаллография. 1969. Т. 14, № 4. С. 699-703.
- I24. Талыбов А.Г., Вайнштейн Б.К. // Кристаллография. 1961. Т. 6, № 4. С. 541-548.
- I25. Skoroparov A.S., Valevsky B.L., Skums V.F., Samal G.I. // Thermochim. acta. 1985. Vol. 92, Pt. A. P. 595-598.
- I26. Skoroparov A.S., Valevsky B.L., Skums V.F. et al. // Thermochim. acta. 1985. Vol. 90. Compl. P. 331-334.
- I27. Вайнштейн Б.К., Иманов Р.М., Талыбов А.Г. // Кристаллография. 1969. Т. 14, № 4. С. 703-704.
- I28. Тананаева О.И., Сапожников Р.А., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 4. С. 737-740.
- I29. Берг Л.Г., Малкова Т.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12, № 6. С. 691-693.
- I30. Chomentowski M., Rodot H., Villers G., Rodot M. // C.r. Acad. sci. 1965. Vol. 261, N 11. P. 2198-2201.
- I31. Ставрианидис С.А., Куция А.А., Маркелия Р.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 5. С. 744-746.
- I32. Vulchev V.D., Borisova L.D., Dimitrova S.K. // Phys. status solidi. 1986. Vol. A97, N 1. P. K79-K82.

133. Рустамов П.Г., Абилов Ч.И., Агдамская С.Г. // Азерб. хим. журн. 1985. № 4. С. 99-102.
134. Кейян Г.А., Куция А.А., Маркелия Р.А., Ставрианидис С.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24, № 4. С. 588-590.
135. Малкова Т.И., Латыпова З.М. // Изв. АН СССР. неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 7. С. 1234-1236.
136. Ванярхо В.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 8. С. 1534-1535.
137. Рустамов П.Г., Абилов Ч.И., Агдамская С.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 2. С. 228-230.
138. Рустамов П.Г., Абилов Ч.И. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 7. С. 1710-1712.
139. Wald F., Stormont R.W. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. Vol. 242, N 1. P. 72-75.
140. Амбарцумян Р.С., Арабей Б.Г., Ромашов В.М., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4, № 12. С. 2191-2193.
141. Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Абилов Ч.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 2. С. 223-225.
142. Абилов Ч.И., Рустамов П.Г., Агдамская С.Г. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 6. С. 1516-1518.
143. Абилов Ч.И., Агдамская С.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 10. С. 1649-1650.
144. Агдамская С.Г., Абилов Ч.И., Алиджанов М.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 9. С. 1564-1565.
145. Wald F., Stormont R.W. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. Vol. 242, N 4. P. 747-749.
146. Рустамов П.Г., Абилов Ч.И. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 1. С. 261-262.
147. Абилов Ч.И. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 4. С. 1004-1008.
148. Заргарова М.И., Кахраманов К.Ш., Рошаль Р.М. // Изв. АН АзербССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. 1975. № 4. С. 107-109.
149. Абилов Ч.И., Искандер-заде З.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 2. С. 250-253.
150. Абилов Ч.И., Рустамов П.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 4. С. 582-584.

УКАЗАТЕЛЬ СИСТЕМ

SiS	-CuS 55	"SiTe ₂ "-Ag ₂ Te 57	GeS -TlS 62
	-Zr 56	"Si-Te"-GaTe 57	-Tl ₂ S 64
	-Se 56	-GeTe 57	-Ln ₂ S ₃ (Ln =Pr, Nd, Sm, Gd) 64
	-Te 56	Si ₂ Te ₃ -Cr ₂ Te ₃ 58	-EuS 65
	-Pt 56	-MnTe 58	-U 65
SiSe	-Na 56	GeS -Cu ₂ S 59	-GeSe 65
	-Te 56	-Ag 59	-GeTe 66
Si ₂ Te ₃	-Na ₂ Te 56	-Ag ₂ S 60	-GeJ ₂ 66
	-K ₂ Te 57	-Cd 61	-SnS 67
	-Cs 57	-CdS 61	-PbSe 67
	-Cu 57	-In ₂ S ₃ 62	-PbTe 68

GeS	-P 68	GeTe	-GaSe 106	SnS	-BaS 146
	-As 68		-GaTe 107		-ZnS 146
	-Bi ₂ S ₃ 68		-Ga ₂ Te ₃ 107		-Cd 146
	-FeS 69		-In 108		-CdSn ₂ S ₅ 147
	-Pt 70		-InTe 110		-CdS 148
GeSe	-Na 72		-In ₂ Te ₃ 110		-HgS 148
	-Cu ₂ Se 72		-Tl 111		-Ga ₂ S ₃ 148
	-Ag 73	GeSe	-TlTe 113		-In ₂ S ₃ 149
	-Ag ₈ GeSe ₆ 74		-Tl ₂ Te 113		-Tl ₂ S 151
	-AgSe 74		-Tl ₂ Te ₃ (Tl ₅ Te ₃) 114		-EuS 151
	-Ag ₂ Se 74		-ScTe 114		-GeS ₂ 152
	-CdSe 75		-SmTe 115		-SnSe 152
	-GaSe 77		-Sm ₂ Te ₃ 115		-SnTe 152
	-Ga ₂ Se ₃ 79		-YbTe 115		-SnCl ₂ 153
	-InSe 79		-U 116		-SnBr ₂ 154
	-Tl 80		-GeAs 116		-SnJ ₂ 154
	-TlSe 81		-GeAs ₂ 116		-PbS 156
	-Tl ₂ Se 81		-GeS ₂ 117		-PbSe 157
	-U 82		-GeSe ₂ 117		-PbTe 157
	-GeTe 82		-SnSe 118		-PbCl ₂ 157
	-SnSe 85		-SnTe 119		-TiS ₂ 157
	-SnTe 85		-PbSe 120		-P 158
	-PbS 86		-PbTe 121		-As ₂ S ₃ 158
	-PbSe 86		-As 122		-Sb 159
	-PbTe 87		-As ₂ Te ₃ 123		-Sb ₂ S ₃ 159
	-P 87		-Sb 125		-Sb ₂ Se ₃ 161
	-As 88		-SbTe 127		-SbJ ₃ 162
	-SbSe 88		-Sb ₂ Te ₃ 127		-Bi 162
	-Sb ₂ Se ₃ 89		-Bi 128		-Bi ₂ S ₃ 163
	-BiSe 91		-SiSe 130		-NbS ₂ 164
	-Te 91		-BiTe 130		-Ta 164
	-J ₂ 92		-Bi ₂ Te ₃ 130		-O ₂ 164
	-Pt 92		-O ₂ 131		-Mo 164
GeTe	-Li 94		-"SeTe" 131		-W 165
	-Na 95		-CrTe 132		-Br ₂ 165
	-K 95		-Cr ₃ Te ₄ 132		-J ₂ 165
	-Cs 95		-MnTe 132		-FeS 165
	-Cu 95	GeTe	-FeGe ₂ 134		-Co 165
	-Cu ₂ Te 97		-FeTe 134		-Ni 166
	-"AgSbTe ₂ " 98		-Co 134	SnSe	-Rh(Pd) 166
	-AgBiTe ₂ 99		-CoGe ₂ 136		-Cu ₂ SnSe ₃ 169
	-Ag ₂ Te 101		-Co ₂ Ge 137		-Cu ₂ Se 170
	-Au 102		-CoTe 137		-Ag 171
	-AuTe ₂ 102		-CoTe ₂ 137		-Ag ₈ SnSe ₆ 172
	-Ba 102		-Co ₃ Te ₄ 138		-"AgSe" 172
	-ZnTe 103		-NiSb 139		-Ag ₂ Se 172
	-CdTe 104		-NiTe 139		-Au 172
	-HgTe 104	SnS	-Cu ₂ S 145		-AuSn 174
	-Ga 105		-CaS 145		-ZnSe 175

SnSe	-Cd 175	SnSe	-Br ₂ (J ₂) 199	SnTe	-SnBr ₂ 224
	-CdSe 176		-FeSe 199		-CnJ ₂ 224
	-Ga 177		-Co 199		-PbSe 225
	-GaSe 178		-CoSe 200		-PbTe 225
	-Ga ₂ Se ₃ 178		-Ni 200		-P 228
	-In 179		-NiSe 201		-As 228
	-InSe 179		-Rh(Pd) 201		-As ₂ S ₃ 230
	-In ₂ Se ₃ 180	SnTe	-Na 205		-As ₂ Te ₃ 230
	-TlSe 180		-K 205		-Sb 230
	-Tl ₂ Se 181		-Rb(Cs) 205		-Sb ₂ Te ₃ 232
	-La Se 182		-Cu 205		-BiSe 233
	-CeSe 182		-Cu ₂ Te 206		-BiTe 233
	-Ce ₂ Se ₃ 182		-Ag 207		-Bi ₂ Te ₃ 233
	-PrSe 183		-AgSb(Bi)Te ₂ 207		-Nb 235
	-Pr ₂ Se ₃ 183		-AgTe 207		-Ta 235
	-NdSe 183		-Ag ₂ Te 208		-O ₂ 235
	-Nd ₂ Se ₃ 184		-Au 208		-CrTe 235
	-SmSe 184		-AuSn 209		-Cr ₃ Te ₄ 235
	-Sm ₂ Se ₃ 185		-AuTe ₂ 209		-Mo 235
	-GdSe 185		-Zn 209		-W 236
	-TbSe 185		-ZnS 209		-Br ₂ 236
	-DySe 186		-ZnSe 211		-J ₂ 236
	-HoSe 186		-ZnTe 211		-Mn 236
	-ErSe 186		-Cd 211		-MnTe 236
	-YbSe 186		-CdS 211		-Fe 236
	-Yb ₂ Se ₃ 186		-CdSe 211		-FeSe 237
	-LuSe 187		-CdTe 213		-Co 237
	-Ge 187		-HgTe 213		-CoSn 239
	-GeSn 187		-GaTe 213		-CoSn ₂ 239
	-GeSe ₂ 187		-Ga ₂ Te ₃ 215		-Co ₃ Sn ₂ 239
	-SnTe 188		-In 215		-CoSe 240
	-SnCl ₂ 189		-InSe 216		-CoTe 240
	-SnBr ₂ 189		-InTe 217		-CoTe ₂ 240
	-SnJ ₂ 190		-In ₂ Te ₃ 218		-Co ₃ Te ₄ 241
	-PbS 190		-Tl 218		-Ni 241
	-PbSe 190		-TlSbTe ₂ 219		-NiSb 242
	-PbTe 192		-TlBiTe ₂ 220		-NiSe 242
	-P 192		-Tl ₂ Se 220		-Ni ₃ Te ₂ 242
	-As ₂ S ₃ 193		-TlTe 220		-Ni ₃ Te ₄ 743
	-As ₂ Se ₃ 193		-Tl ₂ Te 220	PbS	-Na ₂ S 249
	-Sb 195		-Tl ₂ Te ₃ 221		-Na ₂ SO ₄ 249
	-Sb ₂ S ₃ 195		-Tl ₅ Te ₃ 221		-3Na ₂ S·4FeS 249
	-Sb ₂ Se ₃ 195		-LnTe(Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd) 222		-NaCl 250
	-SbJ ₃ 196		-UTe 222		-KCl 250
	-Bi 196		-SnAs 222		-RbCl 250
	-BiSe 198		-Sn ₄ As ₃ 222		-CsCl 251
	-Bi ₂ Se ₃ 198		-SnSb 224		-Cu 251
	-O ₂ 199		-SnCl ₂ 224		-Cu ₃ As 251
	-Mo 199				-CuBiS ₂ 252

PbS	-Cu ₂ S 252	PbSe	-NbS ₂ 278	PbSe	-Lu ₂ Se ₃ 304
	-CuSeO ₃ 252		-TaS ₂ 278		-Ge _{1,5} As _{0,5} Se ₃ 304
	-Ag 252		-O ₂ 279		-GeSe ₂ 304
	-AgSbS ₂ 253		-Mo 279		-Sn 304
	-AgBiS ₂ 254		-MnS 280		-SnS ₂ 305
	-Ag ₂ S 255		-Fe 280		-SnSe ₂ 305
	-AgCl 255		-FeS 280		-PbO 306
	-BaCl ₂ 255		-FeS ₂ 281		-PbSeO ₃ 306
	-ZnS 255		-Co 281		-PbTe 306
	-CdS 256		-Ni 281		-PbCl ₂ 307
	-CdSe 256		-NiSb 282		-PbBr ₂ 309
	-HgS 257		-Rh 283		-PbJ ₂ 309
	-B ₂ S ₃ 257		-Pd 283		-"P ₂ Se ₄ " 310
	-Al ₂ S ₃ 257		-CuBiSe ₂ 288		-As ₂ Se ₃ 310
	-GaS 257		-Ag 288		-Sb ₂ Se ₃ 311
	-Ga ₂ S ₃ 257		-AgGaSe ₂ 289		-BiSe 311
	-In ₂ S ₃ 258		-Ag ₉ GaSe ₆ 289		-Bi ₂ Se ₃ 312
	-Tl 260		-AgBiSe ₂ 290		-Bi ₂ Te ₃ 313
	-TlBiS ₂ 261		-AgSe 290		-Nb 313
	-TlS 261		-Ag ₂ Se 290		-Mo 313
	-Tl ₂ S 262		-Au 290		-MnSe 313
	-Tl ₄ S ₃ 263		-MgSe 291		-Fe 313
	-Ln ₂ S ₃ (Ln=La,Ce, Pr,Nd,Sm, Gd,Tb,Dy, Ho,Er,Tm, Yb,Lu) 263		-Zn 292		-Co 314
	-SiS ₂ 264		-ZnS 292		-Ni 314
	-GeS ₂ 264		-ZnSe 292		-NiSb 314
	-SnS ₂ 265		-Cd 292		-Rh 315
	-SnCl ₂ 265		-CdS 293		-Pd 315
	-PbSe 265		-CdSe 293	PbTe	-NaTe 319
	-PbTe 266		-CdTe 294		-Na ₂ Te 319
	-PbCl ₂ 268		-HgSe 294		-CsCl 319
	-PbBr ₂ 268		-Al ₂ Se ₃ 295		-CsJ 320
	-PbJ ₂ 270		-GaSe 295		-Cu 320
	-TiS ₂ 271		-Ga ₂ Se ₃ 295		-Cu ₂ Te 320
	-ZrS ₂ 271		-In 296		-Ag 321
	-HfS ₂ 271		-InSe 297		-AgSbTe ₂ 321
	-NH ₄ NO ₃ 271		-Tl 298		-Ag ₁₉ Sb ₂₉ Te ₅₂ 321
	-"P ₂ S ₄ " 271		-TlSbSe ₂ 298		-AgBiTe ₂ 321
	-P ₄ S ₁₀ 272		-TlBiSe ₂ 299		-AgTe 322
	-As ₂ S ₂ 273		-TlSe 299		-Ag ₂ Te 322
	-As ₂ S ₃ 273		-Tl ₂ Se 299		-Ag ₅ Te ₃ 322
	-As ₂ Se ₃ 274		-La ₂ Se ₃ 300		-Au 322
	-Sb 274		-Ce ₂ Se ₃ 301		-AuTe ₂ 323
	-Sb ₂ S ₃ 275		-Pr ₂ Se ₃ 301		-MgTe 323
	-SbJ ₃ 276		-Nd ₂ Se ₃ 302		-Zn 323
	-Bi ₂ S ₃ 276		-Sm ₂ Se ₃ 302		-ZnTe 325
	-Bi ₂ Te ₃ 278		-Gd ₂ Se ₃ 303		-Cd 325
			-Tb ₂ Se ₃ 303		-CdS 325
			-Ln ₂ Se ₃ (Ln=Dy,Ho, Y,Er,Tm, Yb) 304		-CdSe 326
					-CdTe 326

PbTe	-HgTe 327	PbTe	-Tb ₂ Te ₃ 338	PbTe	-TeJ ₄ 350
	-Ga 327		-YbTe 339		-Cr 350
	-GaAs 327		-UTe 339		-CrTe 351
	-Ga ₂ Se ₃ 328		-Ge 339		-Cr ₂ Te ₃ 351
	-GaTe 328		-GeSe ₂ 340		-Cr ₃ Te ₄ 351
	-Ga ₂ Te ₃ 328		-PbTeO ₃ 340		-Mo 352
	-In 330		-PbCl ₂ 340		-W 352
	-InSe 331		-PbBr ₂ 341		-J ₂ 352
	-InTe 331		-PbJ ₂ 342		-Mn 352
	-In ₂ Te ₃ 332		-Ti(Zr) 342		-NTe 352
	-Tl 332		-P 343		-MnTe ₂ 353
	-TlSbTe ₂ 333		-As ₂ Te ₃ 343		-Fe 353
	-TlBiTe ₂ 334		-Sb 343		-FeTe 354
	-TlSe 334		-SbTe 344		-Fe ₂ Te ₂ 354
	-TlTe 335		-Sb ₂ Te ₃ 345		-Fe ₂ Te ₃ 355
	-Tl ₂ Te 335		-Bi 346		-Fe ₂ Te ₃ 355
	-Tl ₂ Te ₃ 336		-BiSe 346		-Co 355
	-Tl ₅ Te ₃ 336		-TiTe 348		-CoTe ₂ 355
	-Nd ₂ Te ₃ 336		-Bi ₂ Te ₃ 348		-Ni 356
	-SmTe 337		-V(Nb) 349		-NiSb 356
	-EuTe(Eu ₂ Te ₃) 337		-Ta 349		-Ni ₃ Te ₂ 357
	-Gd ₂ Te ₃ 338		-O ₂ 350		-Ni ₃ Te ₄ 358

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Полупроводниковые соединения A ^{IV} B ^{VI}	7
I.1. Фазовые равновесия в двойных системах A ^{IV} -B ^{VI}	7
I.1.1. Системы кремний - халькоген	7
I.1.2. Системы германий - халькоген	7
I.1.3. Системы олово-халькоген	13
I.1.4. Системы свинец - халькоген	17
I.2. Кристаллографическая структура и химическая связь в соединениях A ^{IV} B ^{VI}	22
I.3. Фазовые переходы в соединениях A ^{IV} B ^{VI}	29
I.4. Термодинамические свойства соединений A ^{IV} B ^{VI}	36
I.5. Основные физические свойства соединений A ^{IV} B ^{VI}	42
I.6. Особенности образования твердых растворов на основе соединений A ^{IV} B ^{VI}	47
Литература	49
Глава 2. Системы на основе SiB ^{VI}	55
Литература	58
Глава 3. Системы на основе GeS	59
Литература	70
Глава 4. Системы на основе GeSe	72
Литература	92
Глава 5. Системы на основе GeTe	94
Литература	139

Глава 6. Системы на основе SnS	I45
Литература	I66
Глава 7. Системы на основе SnSe	I69
Литература	201
Глава 8. Системы на основе SnTe	205
Литература	243
Глава 9. Системы на основе PbS	249
Литература	283
Глава 10. Системы на основе PbSe	288
Литература	315
Глава 11. Системы на основе PbTe	319
Литература	357
Указатель систем	363

CONTENTS

Preface	3
Chapter 1. IV-VI semiconducting compounds	7
1.1. Phase equilibria in IV-VI binary systems	7
1.1.1. Systems silicon-chalcogen	7
1.1.2. Systems germanium-chalcogen	7
1.1.3. Systems tin-chalcogen	13
1.1.4. Systems lead-chalcogen	17
1.2. Crystal structure and chemical bonding in IV-VI compounds	22
1.3. Phase transitions in IV-VI compounds	29
1.4. Thermodynamic properties of IV-VI compounds	36
1.5. Fundamental physical properties of IV-VI compounds	42
1.6. Peculiarities of formation of solid solutions based on IV-VI compounds	47
References	49
Chapter 2. Systems based on SiS, SiSe, SiTe	55
References	58
Chapter 3. Systems based on GeS	59
References	70
Chapter 4. Systems based on GeSe	72
References	92
Chapter 5. Systems based on GeTe	94
References	139
Chapter 6. Systems based on SnS	I45
References	I66
Chapter 7. Systems based on SnSe	I69
References	201
Chapter 8. Systems based on SnTe	205
References	243
Chapter 9. Systems based on PbS	249
References	283
Chapter 10. Systems based on PbSe	288
References	315
Chapter 11. Systems based on PbTe	319
References	357
Systems index	363

Научное издание

Людмила Евгеньевна МЕЛИМОВА

Василий Николаевич ТОМАШК

Василий Иванович ГРЫЦИВ

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ (системы на основе халькогенидов

Si, Ge, Sn, Pb)

Утверждено к печати

Институтом металлургии им. А.А. Байкова АН СССР

Редактор Г.П. О с а д ч а я

Художественный редактор Т.В. Б о л о т и н а

Технический редактор Т.В. Ф а р а о н о в а

ИБ № 48174

Подписано к печати 22.II.91

Формат 60х90/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная

Усл.печ.л. 23,0. Усл.кр.-отт. 23,4. Уч.-изд.л. 24,9.

Тираж 450 экз. Тип.зак. 1636. Цена 10р. 50к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография

издательства "Наука"

199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12